

THÈSES

présentées à la
Faculté des Sciences de Nancy
pour obtenir
le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

René MARTIN

Ingénieur E. N. S. I. C.

Licencié ès Sciences Physiques

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Nancy

1^{re} Thèse - **La pyrolyse du propane** - Influence de traces
d'oxygène et effets de parois.

2^e Thèse - Proposition donnée par la Faculté : **"Laser" à gaz.**

Soutenues le 9 Novembre 1962, devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BARRIOL

Examineurs : { MM. M. NICLAUSE
P. LE GOFF

ODART & CLEMENT

RELIEURS

11, RUE SAINTE-ANNE, 11
TÉLÉPH. 52.80.09 - NANCY

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de Nancy

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

René MARTIN

Ingénieur E. N. S. I. C.

Licencié ès-Sciences Physiques

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Nancy

1^{re} Thèse - **La pyrolyse du propane** - Influence de traces d'oxygène et effets de parois.

2^e Thèse - Proposition donnée par la Faculté : **"Laser" à gaz.**

Soutenues le 9 Novembre 1962, devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BARRIOL

Examineurs : { MM. M. NICLAUSE
P. LE GOFF

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de Nancy

pour obtenir

le grade de Docteur en Sciences Physiques

R. MARTIN



Faculté des Sciences de Nancy

Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Nancy

La Thèse : La pyrolyse du propane : influence de l'oxygène et de l'azote sur la réaction.

La Thèse : Propagation de la réaction : "Fischer" à gaz.

Présentée le 2 novembre 1952 devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BARRER

Examinateurs : M. J. BARRER, M. J. BARRER, M. J. BARRER

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. ROUBAULT

Assesseurs : MM. AUBRY, VEILLET

Doyens Honoraires

MM. CORNUBERT, DELSARTE, URION

Professeurs Honoraires

MM. GUTTON, CROZE, RAYBAUD, LAFITTE, LERAY, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMBON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUERIN, CHEVALLIER.

Maître de conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART

Professeurs

Chimie Biologique.....	M. URION
Analyse supérieure.....	M. DELSARTRE
Géologie.....	M. ROUBAULT
Biologie animale.....	M. VEILLET
Botanique.....	M. ECHEVIN
Chimie théorique.....	M. BARRIOL
Physique.....	M. BIZETTE
Electronique.....	M. GUILLIEN
Chimie physique.....	M. GIBERT
Calcul diff. et intégral.....	M. HERVE
Mécanique rationnelle.....	M. LEGRAS
Chimie organique.....	M. DAVID
Minéralogie.....	M. BOLFA
Chimie générale.....	M. NICLAUSE
Physique appliquée.....	M. FAIVRE
Chimie minérale.....	M. AUBRY
Chimie.....	M. DUVAL
Radiogéologie.....	M. COPPENS
Physique.....	M. FRUHLING
M. M. P.....	M. LIONS
Physique expérimentale.....	M. SUHNER
Géologie.....	M. HILLY
Génie chimique.....	M. LE GOFF
Chimie Biologique.....	M. CHAPON
Chimie industrielle.....	M. HEROLD
Exploit. minière.....	M. SCHWARTZ
Physiologie.....	M. GAYET

Phytopathologie.....	M. MANGENOT
Chimie.....	M. MALAPRADE
Physique.....	M. HADNI
Zoologie.....	M. DELAMARE- DEBOUTEVILLE
Mécanique physique.....	M. BONVALET
Physique.....	Mme ROIZEN
Minéralogie.....	M. KERN
Chimie.....	M. BASTICK
Pédologie.....	M. DUCHAUFOR
Chimie ind. organique.....	M. NEEL

Maîtres de Conférences

Botanique.....	M. WERNER
Agronomie.....	M. GARNIER
Physico-chimie.....	M. REGNIER
Minéralogie appliquée.....	M. WEPPE
Géologie.....	M. BERNARD
Physique théor. et nucl.....	M. N.
Zoologie.....	M. CONDE
Génie chimique.....	M. GOSSE
Physique.....	M. CHAMPIER
Chimie biologique.....	M. GAY
Géologie.....	M. ROCCI
Psychophysiologie.....	M. VUILLAUME
Mécanique physique.....	M. PLAN
Chimie M. P. C. (Epinal).....	Mme. BASTICK
Physique.....	M. GUDEFIN
Physique.....	M. HORN
Mathématiques générales.....	M. CERF
Biologie animale.....	M. FRENTZ
Math. (propédeutique).....	Mme. HERVE
Paléontologie.....	M. AUROUZE
Physique M. P. C. (Epinal).....	M. FELDEN

Chargés D'enseignement

Chimie (I. S. I. N.).....	M. MARI
Physique (I. S. I. N.).....	M. LAFON
Math. (propédeutique).....	M. EYMARD
Mécan. Phys. (I. S. I. N.).....	M. DANYSZ

Secrétaire Principal : M. CARON



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555804_0032

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur M. NICLAUSE

Hommage de respectueuse gratitude

A MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME

en témoignage d'affection

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de "Chimie Générale et Cinétique Chimique" de la Faculté des Sciences de Nancy sous la direction de Monsieur le Professeur NICLAUSE.

Nous exprimons à notre Maître notre reconnaissance la plus vive pour l'intérêt qu'il nous a constamment témoigné et pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir dans son laboratoire ; nous l'assurons de notre profond attachement.

Nous remercions MM. Les Professeurs BARRIOL et LE GOFF d'avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury d'examen.

Nous sommes reconnaissants à Monsieur le Professeur BARRIOL de nous avoir fait bénéficier de l'aide du Centre de 3ème Cycle de Chimie Physique qu'il dirige et de s'être intéressé à notre deuxième sujet de thèse.

Nous remercions Monsieur le Professeur BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques pour les facilités dont l'Ecole nous a fait bénéficier au cours de ce travail.

Nous remercions également le personnel de l'E. N. S. I. C. et du laboratoire, particulièrement Monsieur DZIERZYNSKI, Chimiste-Adjoint à C. N. R. S. , pour le précieux concours apporté dans la réalisation matérielle de ce travail.

Par ailleurs, nous n'oublierons pas ce que nous devons à tous nos camarades, en particulier à ceux du laboratoire, et nous leur en sommes reconnaissants.

Nous remercions enfin très sincèrement le Centre National de la Recherche Scientifique et le Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France, de l'aide matérielle apportée dans l'exécution du présent travail.

PREMIERE THESE

LA PYROLYSE DU PROPANE

Influence de traces d'oxygène et effets de parois

SOMMAIRE

On expose les résultats obtenus lors de l'étude expérimentale (analytique et cinétique) de la pyrolyse, vers 500 - 600° C, du propane pur ou additionné de traces d'oxygène, dans des réacteurs en pyrex ou en silice.

On montre que la décomposition thermique du propane pur s'effectue, de façon pratiquement exclusive, selon un mécanisme en chaînes, dont tous les processus sont homogènes, contrairement à l'opinion de VOEVODSKY (1959).

On interprète l'effet double (accélérateur et inhibiteur) de l'oxygène sur cette réaction de décomposition et l'influence inhibitrice des parois du réacteur sur la pyrolyse du propane additionné de traces d'oxygène.

INTRODUCTION

Bien que de nombreux auteurs aient étudié la décomposition thermique des hydrocarbures saturés (éthane, propane, butanes,...) (cf. par ex. ¹₁₁), le mécanisme de ces réactions ne paraît pas définitivement établi.

On discute encore l'importance des processus moléculaires par rapport à la réaction en chaînes (cf. par ex. ¹₁₁, ²₁₁) ; nous reviendrons d'ailleurs sur cette question à la fin du présent mémoire.

De plus, alors que ces décompositions sont généralement considérées comme des réactions homogènes (cf. par ex. ¹₁₁), VOEVODSKY (³₁₁) fait état, en 1959, d'une influence importante des parois du réacteur sur la vitesse initiale de pyrolyse du propane, à 610°C et à une pression initiale de 25 mm Hg : la vitesse initiale diminue lorsqu'on augmente le rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ * du réacteur en silice à l'aide de remplissage en baguettes de silice. VOEVODSKY note en outre que si l'on augmente la pression initiale de propane, l'effet s'atténue, ce qui expliquerait qu'à des pressions relativement fortes, on n'ait pas observé cet effet.

Selon VOEVODSKY (³₁₁), les chaînes de pyrolyse du propane seraient à la fois initiées et rompues à la paroi ; une hypothèse semblable a d'ailleurs été déjà formulée par RICE et HERZFELD (⁴₁₁). L'absence d'influence du rapport s/v sur la vitesse de pyrolyse à relativement haute pres-

* en abrégé : rapport s/v

sion résulterai alors d'une compensation entre l'augmentation de la vitesse d'initiation et celle de rupture des chaînes.

VOEVODSKY pense de plus que l'initiation des chaînes à la paroi est due, à la fois, à un processus irréversible et à un processus réversible. Le premier pourrait être supprimé par des inhibiteurs (ex. NO) et par des produits de la réaction (en particulier le propylène). L'inhibition maximum de la pyrolyse du propane correspondrait à un recouvrement total des sites actifs de la paroi, ce qui conduirait à l'établissement d'une concentration stationnaire inférieure des radicaux libres en phase gazeuse, cette nouvelle concentration étant alors déterminée par le processus réversible de dissociation et de recombinaison sur la paroi.

Mais, comme le remarque d'ailleurs SEMENOV (³ bis, vol. 2, p.167). la théorie de VOEVODSKY ne permet pas d'expliquer que la vitesse initiale de pyrolyse du propane pur diminue lorsqu'on augmente le rapport s/v du réacteur.

D'autre part, d'après la théorie de VOEVODSKY, la quantité de NO nécessaire pour inhiber au maximum la décomposition thermique du propane devrait dépendre du rapport s/v du réacteur, ce qui, selon WOJCIECHOWSKI et LAIDLER(¹⁷), n'est pas le cas.

Enfin, la forme en S des courbes expérimentales pression-temps en présence de NO, impliquant des vitesses initiales très faibles, semble incompatible avec la suggestion de VOEVODSKY, comme le remarquent également WOJCIECHOWSKI et LAIDLER.

Quoi qu'il en soit, les expériences de VOEVODSKY (³) sont importantes, car, si elles se confirment, elles mettent en évidence la participation de processus hétérogènes dans la pyrolyse du propane et elles conduisent à modifier les représentations avancées pour le mécanisme de décomposition thermique du propane, à l'état pur ou en présence d'additions (inhibiteurs ou accélérateurs). De plus, cette pyrolyse constituerait un exemple de réaction en chaînes, initiées et rompues à la paroi,

type de réaction qui semble avoir été mis en évidence directement par des expériences de calorimétrie différentielle (cf. par ex. ⁵₁₁).

Il nous a donc paru important de reprendre les expériences de VOEVODSKY et de les préciser.

Par ailleurs, ENGEL, COMBE, LETORT et NICLAUSE (⁶₁₁) ont montré, en 1954-57, que des traces d'oxygène accélèrent fortement la pyrolyse du propane dans un réacteur "vide" en pyrex (rapport s/v $\neq 1 \text{ cm}^{-1}$). Mais ces auteurs n'ont pas recherché si la paroi du réacteur joue ou non un rôle dans cette pyrolyse induite, ni si la présence de traces d'oxygène modifie la composition des produits de décomposition du propane. Ils n'ont pas étudié, non plus, l'influence cinétique des pressions initiales de l'oxygène et du propane.

Aussi avons nous entrepris, en octobre 1959, une nouvelle étude systématique de la pyrolyse du propane, pur ou en présence de traces d'oxygène.

Les premiers résultats que nous avons obtenus ont été présentés en 1961-62 (⁷₁₁).

Le présent mémoire a pour but d'exposer, en détail, l'ensemble des résultats de nos recherches.

L'étude expérimentale de la pyrolyse du propane pur sera présentée dans la première partie.

Les deuxième, troisième et quatrième parties seront consacrées à l'étude expérimentale de la pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène.

L'interprétation et la discussion des résultats expérimentaux feront l'objet de la cinquième partie de notre mémoire.

+ +
+

Dans ce travail, la réaction de pyrolyse du propane a toujours été étudiée à l'aide d'un montage statique à volume constant.*

* cf. Annexe

Nous avons généralement employé la méthode manométrique (manomètre différentiel à phtalate de butyle à basse pression ou à mercure à plus haute pression)* pour suivre l'avancement de la réaction en fonction du temps.

Toutefois, dans certaines expériences (cf. 1ère partie, § II et 3ème partie), nous avons aussi utilisé la technique de la chromatographie gazeuse* pour analyser les produits de décomposition du propane et pour suivre la consommation d'oxygène (dans le cas de la réaction en présence de traces de ce corps). Comme nous le verrons, chaque molécule de propane donne très sensiblement naissance, par décomposition, à deux molécules de produits gazeux, ce qui justifie l'emploi de la méthode manométrique pour déterminer l'avancement de cette réaction.



Seuls les tout premiers stades d'une réaction correspondent à un milieu quasiment exempt de produits de réaction**. Or, fréquemment, ceux-ci compliquent le mécanisme fondamental (souvent complexe déjà) et ont, par suite, une influence cinétique sur la réaction ; c'est précisément le cas pour la pyrolyse du propane, puisque cette décomposition est inhibée par certains de ses produits (cf. $\frac{1}{11}$). Par conséquent, lorsqu'on veut élucider le mécanisme d'une telle réaction, il y a intérêt à étudier tout d'abord sa cinétique à l'instant initial, les phénomènes y étant généralement plus simples qu'à un instant quelconque. La vitesse initiale V_o est donc une donnée cinétique importante et c'est pourquoi nous avons toujours cherché à l'atteindre dans l'étude expérimentale de la décomposition thermique du propane (pur ou additionné de traces d'oxygène).

cf. Annexe

* à condition, bien entendu, qu'on n'en ait pas ajouté systématiquement aux réactifs.

Une raison supplémentaire conduit à s'intéresser tout spécialement à la vitesse initiale V_0 dans le cas de la pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène. C'est que l'étude cinétique détaillée, en fonction du temps, d'une décomposition en présence d'une trace d'inducteur ou d'inhibiteur (l'oxygène dans le cas présent) serait une lourde entreprise. En effet, dans une telle réaction, la vitesse initiale V_0 correspond à des concentrations initiales connues du réactif et de l'inducteur ou de l'inhibiteur. Mais, tandis qu'elle permet de suivre la concentration instantanée de la substance de départ, la méthode manométrique ne permet pas de suivre la concentration instantanée de l'inducteur ou de l'inhibiteur en fonction du temps ; il est alors nécessaire d'effectuer de nombreuses expériences et analyses délicates (dosages de traces).

La méthode la plus simple pour déterminer la vitesse initiale V_0 de pyrolyse du propane consiste à mesurer, sur graphique, la pente de la tangente à l'origine de la courbe $P = f(\text{temps})$. C'est cette méthode que nous avons utilisée, lorsque c'était possible et que la précision avec laquelle V_0 était ainsi connue s'avérait suffisante, compte tenu des autres causes d'erreurs (cf. 1^{ère} partie, § I : recherche d'effets de parois dans la pyrolyse du propane pur).

Mais, pour déterminer avec le maximum de précision les caractéristiques cinétiques (ordre et énergie d'activation), à l'instant initial, de la pyrolyse du propane pur, nous avons préféré employer une nouvelle méthode d'extrapolation que nous décrivons (cf. 1^{ère} partie, § III).

Par ailleurs, il est pratiquement impossible, comme nous le verrons, d'atteindre directement, à l'aide de la méthode statique manométrique, la vitesse initiale V_0 de pyrolyse du propane dans des conditions où cette réaction est considérablement accélérée par des traces d'oxygène, du fait que, dans ce cas, la vitesse est initialement trop grande et décroît trop rapidement. Nous avons ainsi été contraints à considérer alors une certaine vitesse moyenne en début de réaction, qui à la fois, soit proche de la vitesse initiale V_0 et puisse cependant être déterminée avec assez de précision. Comme nous le montrerons, la vitesse moyenne choisie représente une bonne approximation de la vitesse initiale V_0 de pyrolyse du propane, sauf dans des conditions où la réaction est fortement accélérée par des traces d'oxygène, auquel cas la vitesse moyenne mesurée est notablement

inférieure à V_0 . Il nous sera dès lors possible de prévoir les allures des variations de V_0 la vitesse initiale V_0 de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène, après avoir déterminé expérimentalement les variations de la vitesse moyenne précitée avec les conditions de parois du réacteur (cf. 2ème partie) et avec les pressions initiales d'oxygène et de propane (cf. 4ème partie).

Première Partie

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PYROLYSE DU PROPANE PUR

Pour les raisons indiquées précédemment, nous avons repris l'étude expérimentale de la pyrolyse du propane pur (cf. Annexe), en particulier exempt de traces d'oxygène, qui, comme on le sait (⁶₁₁) accélèrent considérablement cette décomposition, du moins dans un réacteur "vide" en pyrex (rapport s/v de l'ordre de 1 cm^{-1}).

Nos résultats expérimentaux sont exposés dans cette première partie.

Nous cherchons tout d'abord à vérifier, à l'aide de la méthode manométrique, les effets de parois trouvés par VOEVODSKY (³₁₁).

Nous précisons ensuite, par chromatographie gazeuse, la réaction de pyrolyse du propane pur, du point de vue stoechiométrique.

Enfin, nous déterminons, à nouveau, les caractéristiques cinétiques de cette décomposition à l'instant initial, en utilisant une nouvelle méthode d'extrapolation, qui paraît plus précise ou plus rapide que les méthodes employées jusqu'ici.

I - RECHERCHE D'EFFETS DE PAROIS

Nous avons recherché successivement, si le rapport s/v du réacteur (en silice ou en pyrex) a une influence sur la vitesse de pyrolyse du propane pur et si cette vitesse varie lorsqu'on modifie la nature ou l'état de la paroi interne du réacteur.

Dans ces expériences, la pression initiale de propane était généralement comprise entre 10 et 50 mm Hg ; un manomètre différentiel à phtalate de butyle était utilisé pour suivre l'avancement de la réaction en fonction du temps.

- Remarques préliminaires.

1 - Dans l'étude de l'influence éventuelle des parois des récipients sur la vitesse d'une réaction chimique, on ne peut pas considérer comme significatifs des écarts de moins de 20 % entre des vitesses mesurées dans des réacteurs différents. En effet, la recherche de tels effets nécessite de retirer le réacteur du four pour traiter sa paroi interne ou pour faire varier le rapport s/v par introduction d'un remplissage plus ou moins important. Or, on n'est jamais certain de replacer le réacteur à l'endroit précis du four où il se trouvait précédemment, de sorte que la température moyenne à l'intérieur du réacteur peut être un peu modifiée. De plus, l'augmentation de la masse du remplissage provoque un abaissement non négligeable de la température lue au thermocouple de mesure, bien que tout le dispositif de régulation thermique du four soit demeuré inchangé ; étant donné que, dans ces conditions, il est difficile de repérer exactement la température réelle des gaz, toute correction serait illusoire.

2 - Dans cette recherche d'éventuels effets de parois, nous avons déterminé la vitesse initiale V_0 par mesure de la pente de la tangente à l'origine aux courbes $\Delta P_0 = f(\text{temps})$. En effet, cette méthode de détermination de V_0 est suffisamment précise ici, compte tenu de la remarque précédente.

A - INFLUENCE DU RAPPORT s/v DU REACTEUR

Nous plaçant tout d'abord dans les mêmes conditions expérimentales que VOEVODSKY (³₁₁), nous n'avons observé aucune influence appréciable

du rapport s/v du réacteur en silice sur la vitesse de pyrolyse du propane pur, à 600°C , que la pression initiale soit de 12, 25 ou 49 mm Hg. En particulier, la vitesse initiale V_0 est pratiquement indépendante du rapport s/v (cf. tableau I). La figure 1 montre clairement le désaccord entre nos observations et celles de VOEVODSKY *

Tableau I

Réacteur en silice : remplissage en tubes de silice - T 600°C

$s/v \text{ cm}^{-1}$	$V_0 \text{ mm phtalate. min}^{-1}$		
O, 7 (réacteur vide)	9, 5	26	57
6, 5	9, 5	27	58
6, 5	9	25	55
$P_{\text{C}_3\text{H}_8} \text{ mm Hg}$	12	25	49

Nous avons alors recherché d'éventuels effets de parois à plus basse température. A 546°C et à une pression initiale de 25 ou 50 mm Hg, nous n'avons trouvé aucune influence du rapport s/v du réacteur en silice sur la vitesse initiale V_0 de pyrolyse du propane pur (cf. tableau II).

* VOEVODSKY (3) signale toutefois que, dans 3 expériences sur 46, la vitesse de pyrolyse du propane n'était pas affectée par une modification du rapport s/v du réacteur.

Tableau II

Réacteur en silice ; remplissage en tubes de silice - T # 546°C

$s/v \text{ cm}^{-1}$	$V_o \text{ mm phtalate} \cdot \text{min}^{-1}$			
0,7 (réacteur vide)	4,5	5	5	11,8
6,5	4,8	4,5	4,5	-
16,5	3,8	3,5	5	11
$P_o C_3H_8 \text{ mm Hg}$	25 (série n°1)	25 (série n° 2)	25 (série n° 3)	50

Dans un réacteur en pyrex, à 546°C, le rapport s/v n'a pratiquement pas, non plus, d'influence sur la vitesse initiale V_o (cf. tableaux III et IV).

Tableau III

Réacteur en pyrex ; remplissage en tubes de pyrex.

T# 546° C ; $P_o C_3H_8 = 25 \text{ mm Hg}$

$s/v \text{ cm}^{-1}$	$V_o \text{ mm phtalate} \cdot \text{min}^{-1}$		
0,7 (réacteur vide)	5,5	5,2	5,5
5	5	-	-
6	-	5,5	-
8	5	5,5	-
9,5	5	4,8	5
	série n°1	série n°2	série n°3

Tableau IV

Réacteur en pyrex ; remplissage en baguettes de pyrex - T # 546° C

$s/v \text{ cm}^{-1}$	$V_o \text{ mm phtalate} \cdot \text{min}^{-1}$			
0,7 (réacteur vide)	5,5	5,5	13,5	13,5
2,8	5	-	12,5	14,2
4,6	5	5,5	12	11
$P_{\text{C}_3\text{H}_8} \text{ mm Hg}$	25 (série n° 1)	25 (série n° 2)	50 (série n° 1)	50 (série n° 2)

- Remarque

Nous avons également rempli un réacteur en pyrex de laine de silice ; nous avons introduit dans ce réacteur, chauffé à la température de pyrolyse, une pression notable d'oxygène, afin de brûler d'éventuelles traces de produits organiques, puis nous avons évacué les gaz.

Effectuant alors plusieurs expériences de pyrolyse du propane pur, dans ce récipient, à 546° C et à une pression initiale de 25 mm Hg, nous avons trouvé une valeur moyenne de 5,6 mm phtalate. min^{-1} pour la vitesse initiale V_o . Cette valeur est très voisine de celles données dans les tableaux III et IV (pour $P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 25 \text{ mm Hg}$).

On voit donc que la vitesse de pyrolyse n'est pratiquement pas affectée par le rapport s/v du réacteur (en silice ou en pyrex), même lorsque ce rapport devient très grand.

B - INFLUENCE DE LA NATURE ET DE L'ETAT DE LA PAROI DU REACTEUR.

Nous avons également recherché si une modification de la nature ou de l'état de la paroi (silice ou pyrex) du réacteur entraîne une variation de la vitesse de pyrolyse du propane pur, en particulier de la

Comme le montre le tableau V, la vitesse est pratiquement la même, toutes autres choses égales par ailleurs, que la paroi du réacteur soit en silice ou en pyrex.

Tableau V

$T = 546^{\circ}\text{C}$; $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ (réacteur vide)

Nature de la paroi	$V_o \text{ mm phtalate} \cdot \text{min}^{-1*}$	
silice pyrex	4,8	11,8
	5,4	13,5
$P_o \text{ C}_3\text{H}_8 \text{ mm Hg}$	25	50

De même, dans un réacteur en pyrex, la vitesse est pratiquement la même, que la paroi ait été traitée ou non à l'acide fluorhydrique (**)
cf. tableau VI).

Enfin, le lavage de réacteurs en pyrex (à remplissages en pyrex) au mélange sulfo-chromique suivi ou non du dépôt de KCl ou PbO (**)
n'affecte pratiquement pas, non plus, la vitesse initiale de pyrolyse du propane pur (cf. tableaux VII et VIII).

Tableau VI

Réacteur vide en pyrex : $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$

$P_o \text{ C}_3\text{H}_8 = 146 \text{ mm Hg}$

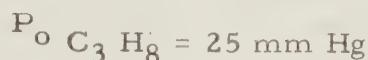
Etat de la paroi	$T^{\circ}\text{C}$	$V_o \text{ mm phtalate} \cdot \text{min}^{-1}$	ΔP après 10 min.
avant traitement	525	15,5	82
après traitement à HF	526	16,8	89

* valeurs moyennes de multiples expériences

* les détails expérimentaux relatifs à ces divers modes de traitement des parois en pyrex sont donnés dans l'annexe.

Tableau VII

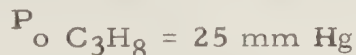
Réacteur en pyrex et à remplissage en tubes de pyrex : $s/v = 9,5 \text{ cm}^{-1}$



Etat des parois	T° C	V _o mm phtalate . min ⁻¹
avant traitement	546	5
après lavage au mélange sulfo-chro- mique	546	5
après dépôt de KCl	552	7,5

Tableau VIII

Réacteur en pyrex et à remplissage en baguettes de pyrex : $s/v = 4,6 \text{ cm}^{-1}$



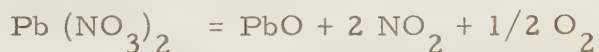
Etat des parois	T° C	V _o mm phtalate . min ⁻¹
avant traitement	546	5,2
après lavage au mélange sulfo-chromi- que	541	5
après dépôt de PbO	551,5	5,5

Traitements spéciaux et faux effets de parois.

Les expériences relatées précédemment montrent que, dans les conditions indiquées, les parois des réacteurs n'ont pratiquement pas d'influence sur la vitesse de pyrolyse du propane.

Il convient toutefois de signaler qu'après certains traitements des parois, on observe des modifications de vitesses, qui, en fait, sont dues à la libération, par les parois, de traces d'accélérateurs ou d'inhibiteurs de la réaction.

- 1 - C'est ainsi que la pyrolyse très rapide du propane observée, à 610°C, par VOEVODSKY (³/₁₁) en présence de parois recouvertes de Mg (ClO₄)₂ est due à l'oxygène qui provient de la décomposition de ce sel et qui, comme on le sait (8), accélère considérablement la pyrolyse du propane. De même, nous avons observé une vitesse un peu supérieure à la normale lorsque la paroi a été fraîchement recouverte d'un dépôt de PbO, obtenu par décomposition, in situ, vers 550° C, d'un film de nitrate de plomb selon la réaction :



Ceci est vraisemblablement dû au fait que les gaz de décomposition du nitrate sont lentement relargués par la paroi.

- 2 - Nous avons parfois observé un léger abaissement de la vitesse initiale de pyrolyse du propane après introduction, dans le réacteur, d'un remplissage non spécialement nettoyé. Mais ce phénomène disparaissait après lavage du réacteur et de son remplissage au mélange sulfo-chromique ou, plus difficilement, après séjour d'oxygène, à la pression atmosphérique, dans le réacteur à la température de l'expérience.

Nous avons observé un effet inhibiteur analogue en déposant systématiquement des traces de graisse ou de vaseline sur le remplissage ; mais ici encore, cet effet disparaissait après lavage au mélange sulfo-chromique.

Notons enfin que si on laisse séjourner une forte pression de propane à la température de la pyrolyse dans un réacteur de rapport s/v élevé, la vitesse initiale de pyrolyse du propane est légèrement inférieure au cours d'expériences ultérieures.

Il est vraisemblable que ces diminutions de vitesse sont dues à la libération, par les parois, de traces de substances inhibitrices, provenant de la décomposition thermique de graisses ou de polymères.

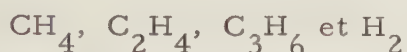
+

+

+

II - PRODUITS DE PYROLYSE DU PROPANE PUR

STEACIE et PUDDINGTON ⁽⁸⁾ ont analysé les produits de décomposition thermique du propane par distillation à basse température, à l'aide d'une colonne du type PODBIELNIAK. Les produits de la réaction, à faible avancement, sont essentiellement constitués, en quantités très voisines de :



et, dans un assez large domaine expérimental, le rapport

$$r = \frac{(\text{C}_3\text{H}_6) + (\text{H}_2)}{(\text{C}_2\text{H}_4) + (\text{CH}_4)} \quad \text{reste voisin de 1.}$$

Les auteurs en concluent que, dans ces conditions, les deux équations stoechiométriques :

$$\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \quad (1)$$
$$\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4 \quad (2)$$

ont pratiquement la même importance.

Nous avons cherché à vérifier ces résultats analytiques en utilisant la technique moderne de la chromatographie gazeuse. Nous avons tout d'abord étudié les produits de décomposition du propane à pression relativement forte, les analyses étant alors effectuées à l'aide d'un appareil de JANAK. Puis, grâce à deux appareils commerciaux de chromatographie gazeuse (cf. annexe), nous avons fait l'étude analytique de la pyrolyse du propane à des pressions et des avancements plus faibles c'est-à-dire dans des conditions expérimentales analogues à celles du § I.

Les résultats analytiques ci-dessous sont généralement donnés sous forme de graphiques, où le pourcentage de chacun des produits de décomposition dans le mélange (produits et propane non décomposé) est donné, en ordonnée, en fonction de l'avancement $\xi = \frac{\Delta P}{P_0}$ de la réaction, en abscisse.

1 - Pyrolyse du propane sous 200 mm Hg et à 545° C.

Comme le montre la figure 2, les produits principaux de la réaction sont effectivement CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 et H_2 . De plus, à faible avancement (inférieur à 10 % environ), il se forme des quantités sensiblement égales de chacun de ces produits, de sorte qu'alors le rapport

$$r = \frac{(\text{C}_3\text{H}_6) + (\text{H}_2)}{(\text{C}_2\text{H}_4) + (\text{CH}_4)}$$
 est effectivement voisin de 1. A des avancements

notables, il apparaît en outre de petites quantités d'éthane.

2 - Pyrolyse du propane sous 27 mm Hg et vers 550 - 565° C.

Les produits principaux de la réaction sont encore CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 et H_2 (fig. 3 et 4). Bien que les concentrations de ces divers produits ne soient pas toutes égales entre elles, le rapport r défini précédemment reste voisin de 1, en accord avec les observations de STEACIE et PUDDINGTON (⁸). Vers 10 % d'avancement, on dose des traces appréciables d'éthane à 551,5° C., mais non à 565° C.

Remarque :

La précision des analyses effectuées par la méthode de JANAK (§ 1 ci-dessus) n'est pas suffisante pour pouvoir dire si, à côté de CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 et H_2 , il se forme des traces d'autres produits à faible avancement de réaction.

Par contre, si l'on fait les bilans en carbone et en hydrogène des produits dosés à l'aide de chromatographes plus sensibles (§ 2 ci-dessus), on note des déficits voisins en C et H_2 , c'est-à-dire un certain déficit en (CH_2) . A un avancement donné de la réaction, le déficit en (CH_2) est d'autant plus important que la température est plus élevée ; lorsqu'à une température donnée l'avancement croît, ce déficit augmente tout d'abord, passe par un maximum puis décroît (fig. 5). Ces faits semblent indiquer la formation, aux dépens de l'éthylène et du propylène, de polymères $(\text{CH}_2)_n$, qui tendent ensuite à se décomposer à la température de l'expérience.

Dans l'hypothèse d'une polymérisation partielle des éthyléniques, le rapport $r = \frac{(C_3H_6) + (H_2)}{(C_2H_4) + (CH_4)}$ ne caractérise plus exactement les importances relatives des réactions (1) et (2), qu'il convient plutôt de définir par le rapport $r' = \frac{(H_2)}{(CH_4)}$

T° C	r	r'
551,5	1,00	1,00
565	1,05	1,12

On constate que si r et r' restent de l'ordre de grandeur de l'unité, r' augmente toutefois plus vite que r quand la température croît. Les importances relatives des réactions (1) et (2), sensiblement égales vers 550°C, varieraient donc un peu avec la température.

Le fait que, par décomposition thermique, une molécule de propane donne très sensiblement naissance, en moyenne, à deux molécules de produits gazeux, justifie l'emploi de la méthode manométrique pour suivre l'avancement de la réaction et pour déterminer sa vitesse (cf. § I ci-dessus et § III ci-dessous).

III - VITESSE INITIALE DE PYROLYSE DU PROPANE PUR

Nous nous sommes proposés de vérifier que la vitesse initiale V_o de décomposition thermique du propane pur suit une loi du type :

$$V_o = A_o \cdot e^{-E_o/RT} \cdot (C_3H_8)_o^{n_o}$$

La méthode classique de détermination de l'ordre initial n_o et de l'énergie d'activation E_o d'une pyrolyse consiste à représenter les variations de $\log V_o$ en fonction de $\log P_o$ ou de $\frac{1}{T^\circ K}$, après avoir déterminé directement les vitesses initiales V_o en mesurant graphiquement les pentes des tangentes à l'origine des courbes $\Delta P = f(\text{temps})$

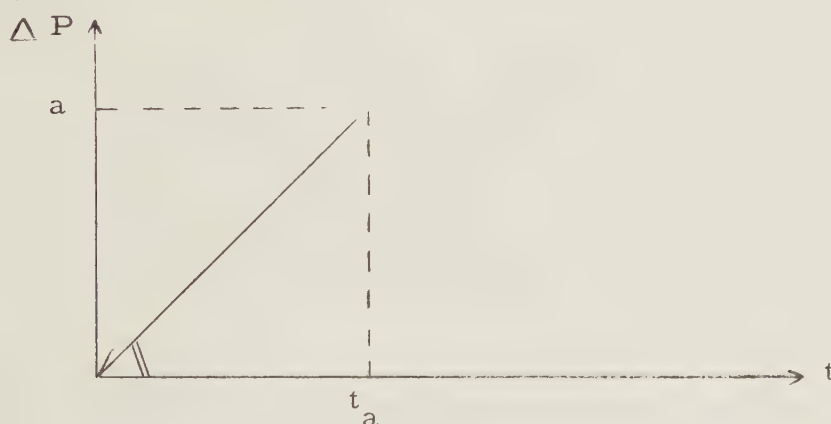
Mais cette méthode de détermination de n_o et de E_o n'est pas très précise, du fait que la mesure directe de V_o n'est pas elle-même très précise dans certaines conditions, en particulier lorsque la réaction devient trop rapide ; en effet, pour que l'instant initial soit bien défini, il faut introduire rapidement les gaz dans le réacteur ; par ailleurs, l'introduction de ces gaz froids abaisse momentanément un peu la température du réacteur et cet abaissement est d'autant plus sensible que la pression des gaz est plus importante ; enfin, du fait que la pyrolyse du propane est une réaction auto-inhibée, sa vitesse diminue assez rapidement au cours de la réaction, ce qui rend moins précise encore la mesure directe de la vitesse initiale.

Aussi LETORT (13) a-t-il proposé de déterminer la vitesse initiale V_o d'une pyrolyse par la méthode d'extrapolation suivante : on détermine la vitesse instantanée V_x à différents avancements x , c'est-à-dire à différentes concentrations instantanées c_x de la substance de départ [en mesurant la pente de la tangente à la courbe $\Delta P = f(\text{temps})$] ; puis on représente sur un graphique les variations de $\log V_x$ en fonction de $\log \frac{c_x}{c_o}$ et on détermine la vitesse initiale V_o par extrapolation de

la courbe (ou droite) à avancement nul, c'est à dire pour $c_x = c_o$. On obtient ensuite n_o et E_o , comme précédemment, en représentant les variations de $\log V_o$ en fonction de $\log P_o$ ou de $\frac{1}{T^\circ K}$. Cette méthode donne des valeurs plus précises de n_o et de E_o , mais elle est assez longue et fastidieuse, du fait qu'il faut déterminer, par extrapolation, la vitesse initiale V_o de chaque expérience.

Nous avons cherché à déterminer à nouveau l'ordre initial n_o et l'énergie d'activation E_o de la pyrolyse du propane par une méthode d'extrapolation, qui ne nécessite pas la détermination des vitesses initiales V_o et qui paraît aussi précise et plus simple que la méthode précitée (13).

On mesure la vitesse moyenne $V_a \frac{a}{t_a}$ correspondant à une augmentation de pression a donnée dans le réacteur (cf. figure ci-dessous).



On étudie les variations de $\log V_a$ en fonction de $\log P_o$ ou de $\frac{1}{T^\circ K}$. Si l'on obtient des droites, leur pente permet de déterminer un "ordre" n_a ou une "énergie d'activation" E_a . En portant n_a ou E_a en fonction de a et en extrapolant ces valeurs pour $a = 0$, on obtient l'ordre initial n_o ou l'énergie d'activation E_o .

Nous donnons ci-dessous les résultats de cette méthode, dans le cas de la pyrolyse du propane pur.

1 - Influence de la pression initiale -

Les résultats expérimentaux rapportés sur la figure 6 permettent de montrer (fig. 7 et 8) que l'ordre initial n_0 est compris entre 1,2 et 1,3.

Ces résultats, en bon accord avec ceux d'ENGEL (^{6 bis}), confirment que l'ordre initial n_0 est nettement supérieur à 1, contrairement à ce qui était généralement admis dans la littérature (cf. par ex. ¹).

2 - Influence de la température -

Les résultats expérimentaux rapportés sur la figure 9 permettent de montrer (fig. 10 et fig. 11 - courbe 1) que l'énergie d'activation E_0 est voisine de 67 Kcal/mole pour une pression initiale de 300 mm Hg. Il en est de même à 50 mm Hg (fig. 11 - courbe 2).

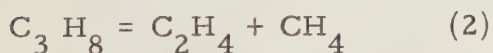
Cette valeur est vraisemblablement plus sûre que celles données par la littérature (cf. tableau ci-dessous) et déterminées autrement.

E_0 Kcal/mole	Référence	Domaine de température en °C
63,3	STEACIE et PUDDINGTON (⁸)	550-600
67	présent travail	545-600
71	ENGEL (^{6 bis})	500-590
71,5 - 73	HINSHELWOOD et coll. (⁹)	vers 530

En résumé, l'étude rapportée dans cette première partie ne confirme pas les effets de parois signalés, en 1959, par VOEVODSKY ⁽³⁾ : la vitesse de pyrolyse du propane pur, entre 525 et 600° C et à des pressions initiales comprises entre 10 et 150 mm Hg, est indépendante du rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ ($0,7 \text{ s/v cm}^{-1} < 16$) du réacteur, que celui-ci soit en silice ou en pyrex. De plus la vitesse est pratiquement la même dans un réacteur en silice et dans un réacteur en pyrex, que la paroi de ce dernier ait été traitée ou non à l'acide fluorhydrique ; le lavage de réacteurs en pyrex au mélange sulfo-chromique, suivi ou non du dépôt de KCl ou PbO, n'affecte pratiquement pas, non plus, la vitesse de pyrolyse du propane pur.

On n'observe des vitesses différentes que dans des cas où la paroi libère des traces d'accélérateurs ou d'inhibiteurs, provenant de la décomposition thermique de substances présentes sur la paroi (ex. : dépôt de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, graisses, ...).

Par ailleurs, l'étude par chromatographie gazeuse des produits de pyrolyse du propane pur montre qu'à faible avancement, la réaction peut être essentiellement représentée analytiquement par les deux équations stoechiométriques :



et que celles-ci ont des importances sensiblement égales vers 550° C, en accord avec les observations de STEACIE et PUDDINGTON ⁽⁸⁾.

Enfin, une nouvelle méthode d'extrapolation, plus précise ou plus rapide que les méthodes employées jusqu'ici, nous a permis de déterminer, à nouveau, les caractéristiques cinétiques de la pyrolyse du propane pur, à l'instant initial :

- l'ordre initial n_0 est compris entre 1,2 et 1,3 vers 550° C, en bon accord avec la détermination d'ENGEL ^(6 bis) :

- l'énergie d'activation E_o est voisine de 67 Kcal/mole : cette valeur est vraisemblablement plus sûre que celles (entre 63 et 73 Kcal/mole) qui sont données par la littérature et qui ont été déterminées autrement.

Deuxième Partie

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PYROLYSE DU PROPANE EN PRESENCE DE TRACES D'OXYGENE

I - INFLUENCE DES PAROIS DU REACTEUR

Nous avons vu dans la première partie de ce travail qu'il y a désaccord entre les résultats expérimentaux de VOEVODSKY (³₁) et les nôtres, en ce qui concerne l'influence des parois du réacteur sur la vitesse de pyrolyse du propane.

Quelle peut être la raison de cette divergence ?

On peut tout d'abord se demander si les effets de parois observés par VOEVODSKY ne sont pas dus à la présence d'une impureté et il paraît naturel de soupçonner, en premier lieu, l'oxygène. En effet, il a déjà été montré que des traces d'oxygène accélèrent la décomposition thermique de diverses substances organiques, en particulier du propane (⁶₁₁). Par ailleurs, la paroi joue souvent un rôle inhibiteur dans les réactions d'oxydation d'hydrocarbures [cf. par ex. (¹⁰₁₁)]. Notons enfin que des effets de parois ont été signalés dans la pyrolyse du propane accélérée par des traces d'oxygène (¹¹₁₁) (¹²₁₁), mais n'ont pas fait l'objet d'une étude systématique.

Aussi avons-nous repris l'étude expérimentale de la pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène, afin d'étudier tout d'abord l'influence éventuelle des parois du réacteur. Cette étude a été faite vers 500-550°C, à des pressions initiales de propane comprises entre 25 et 50 mm Hg et à des teneurs en oxygène inférieures à 2 %. Pour suivre

l'avancement de la réaction en fonction du temps, nous avons utilisé un manomètre différentiel à phtalate du butyle ; l'emploi de la méthode manométrique sera discutée dans la troisième partie de ce travail.

A - INFLUENCE DU RAPPORT s/v DU REACTEUR.

1 - Allure de la réaction en fonction du temps pour diverses valeurs du rapport s/v .

Dans la pyrolyse du propane pur, la vitesse de réaction diminue constamment à mesure que la réaction avance (figure 12, courbe 0).

Dans un réacteur en pyrex ou en silice de faible rapport s/v , l'oxygène accélère considérablement la pyrolyse du propane à ses débuts (figure 12, courbe 1), ce qui a déjà été observé par ENGEL, COMBE, LETORT et NICLAUSE (⁶₁₁) ; la vitesse initiale est beaucoup plus grande, mais l'effet accélérateur n'est observé que pendant un temps très court.

Lorsque le rapport s/v augmente, l'effet accélérateur de l'oxygène diminue (figure 12, courbe 1') et finit même par se transformer en un effet inhibiteur croissant pour de fortes valeurs du rapport s/v (figure 12, courbes 2 et 2') ; dans ce dernier cas, la vitesse, initialement inférieure à celle de pyrolyse du propane pur, augmente à mesure que la réaction avance, puis passe par un maximum et enfin décroît ; l'effet inhibiteur de l'oxygène persiste pendant un certain temps.

2 - Définition d'une vitesse ($V_{1/2}$) proche de la vitesse initiale V_0 .

Dans un réacteur de faible rapport s/v , où l'oxygène accélère considérablement la réaction, il serait très peu précis ou même impossible pratiquement de mesurer la vitesse initiale V_0 de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène, en déterminant la pente de la tangente à l'origine de la courbe $\Delta P = f(\text{temps})$. En effet, la vitesse est initialement très grande et elle décroît très rapidement, pour reprendre une

valeur égale à celle observée avec le propane pur, à même avancement. La courbe $\Delta P = f(\text{temps})$ est donc très incurvée au début et le tracé de sa tangente à l'origine serait très imprécis. De plus, comme dans ces conditions, la vitesse est très grande pendant les tout premiers instants, la réaction doit déjà s'effectuer notablement pendant les 5 secondes qui s'écoulent entre le moment où l'on referme le robinet d'introduction des gaz (propane + traces d'oxygène) dans le réacteur et l'instant ($t = 0$) où l'on peut commencer à suivre, au manomètre différentiel, l'augmentation de pression ΔP en fonction du temps t^* ; c'est dire que les tout premiers avancements réactionnels échappent alors aux mesures manométriques, ce qui sera confirmé par l'étude analytique rapportée dans la troisième partie.

Cette difficulté - voire même cette impossibilité - de mesurer la vitesse initiale réelle V_0 de la réaction accélérée par l'oxygène dans un réacteur de faible rapport s/v et le désir de pouvoir cependant chiffrer l'effet cinétique des traces d'oxygène sur la pyrolyse du propane, nous ont conduit à définir une vitesse moyenne (en début de réaction) qui, à la fois, puisse être déterminée avec assez de précision et soit cependant proche de la vitesse initiale V_0 . Dans la recherche d'un compromis entre ces deux conditions contradictoires, nous avons convenu de déterminer la vitesse moyenne pendant les 30 premières secondes qui s'écoulent après l'instant $t = 0$ défini ci-dessus, c'est à dire la grandeur :

$$V_{1/2} = \frac{\Delta P_{1/2}}{1/2} \quad \text{mm phtalate} \cdot \text{min}^{-1}$$

$P_{1/2}$ représentant l'augmentation de pression dans le réacteur au bout de 30 secondes (1/2 minute).

* cf. Annexe.

Il convient d'insister sur le fait que $V_{1/2}$ ne représente certainement qu'une valeur approchée par défaut de la vitesse initiale réelle V_o de pyrolyse du propane accélérée par des traces d'oxygène (réacteur de faible rapport s/v).

Dans ces conditions en effet, les tout premiers avancements réactionnels échappent aux mesures manométriques, comme nous l'avons signalé précédemment. Or la vitesse décroît alors très vite à mesure que la réaction avance (cf. fig. 12, courbes 1 et 1').

De plus, l'introduction des gaz froids dans le réacteur abaisse momentanément un peu la température de celui-ci. Plus le rapport s/v est petit, plus cet abaissement de température est notable, plus la vitesse à température constante est grande et, par conséquent, plus la vitesse observée est erronée par défaut.

Toutes ces raisons font qu'à partir de l'instant $t = 0$, la vitesse instantanée V observée est inférieure à la vitesse initiale réelle V_o . Il est donc certain que, dans ces conditions, la vitesse moyenne $V_{1/2} = \frac{\Delta P_{1/2}}{1/2}$ mm phtalate. min⁻¹ est, elle aussi, inférieure à la vitesse initiale réelle V_o .

Dans un réacteur de très faible rapport s/v, $V_{1/2}$ doit être notablement inférieure à V_o . Mais, à mesure que le rapport s/v augmente, $V_{1/2}$ constitue une approximation de V_o de moins en moins erronée par défaut, car, alors, la réaction est de moins en moins accélérée, sa vitesse décroît de moins en moins vite au cours d'une expérience et l'abaissement momentané de température dû à l'introduction des gaz froids dans le réacteur tend à devenir négligeable.

Dans le cas d'un réacteur de rapport s/v suffisamment grand pour que l'oxygène ait un effet inhibiteur, $V_{1/2}$ représente, avec une bonne approximation (valeur légèrement approchée par excès) la vitesse initiale réelle V_0 de pyrolyse du propane inhibée par des traces d'oxygène, car, dans ces conditions, la vitesse est initialement faible et elle n'augmente pas très rapidement en début de réaction (cf. fig. 12, courbes 2 et 2').

Notons enfin que, dans le cas de la pyrolyse du propane pur, $V_{1/2}$ représente avec une bonne approximation (valeur légèrement approchée par défaut) la vitesse initiale réelle V_0 , puisqu'alors la vitesse n'est pas initialement trop élevée et elle ne décroît pas très vite*à mesure que la réaction avance (cf. fig. 12, courbe 0).

3 - Influence du rapport s/v sur la vitesse "initiale" $V_{1/2}$ et sur la vitesse initiale réelle V_0 .

Lorsque le rapport s/v du réacteur augmente, la vitesse "initiale" $V_{1/2}$ de pyrolyse du propane additionné de traces d'oxygène (0,5 %) décroît considérablement que les parois soient en silice -fig. 13) ou en pyrex (fig. 14). C'est ainsi, par exemple, que dans les conditions de la courbe 1 de la figure 14, la vitesse $V_{1/2}$ est divisée par 70 environ, lorsque le rapport s/v passe de $0,7 \text{ cm}^{-1}$ à $9,5 \text{ cm}^{-1}$.

L'influence inhibitrice des parois sur la vitesse initiale réelle V_0 de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène est certainement plus considérable encore, puisque $V_{1/2}$ représente une valeur approchée de V_0 erronée par défaut pour s/v m $0,7 \text{ cm}^{-1}$, au contraire, légèrement par excès pour $s/v = 9,5 \text{ cm}^{-1}$.

Bien que la pyrolyse du propane pur soit auto-inhibée, sa vitesse décroît beaucoup moins vite que celle de la réaction accélérée par des traces d'oxygène.

B - INFLUENCE DE LA NATURE ET DE L'ETAT DE LA PAROI DU REACTEUR.

La comparaison des courbes des figures 13 et 14 montre qu'à même rapport s/v et toutes autres choses égales par ailleurs, la vitesse $V_{1/2}$ de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène n'est pas la même dans un réacteur en silice (fig. 13) et dans un réacteur en pyrex (fig. 14). Elle n'est pas non plus la même lorsqu'on remplace un remplissage en tubes de pyrex par un remplissage en baguettes de pyrex (fig. 14) et il est très difficile de trouver deux réacteurs en pyrex, de même rapport s/v, dans lesquels la vitesse de pyrolyse du propane additionné de petites quantités d'oxygène soit la même. De plus, cette vitesse est généralement peu reproductible, surtout dans des réacteurs, de forts rapports s/v.

Ces faits expérimentaux montrent déjà que la vitesse de décomposition thermique du propane en présence de traces d'oxygène, dépend non seulement du rapport s/v du réacteur (cf. § A), mais encore de la nature et de l'état de la paroi (silice ou pyrex).

Nous avons cherché à préciser ce dernier point en faisant subir aux parois en pyrex de réacteurs, divers traitements systématiques destinés à modifier la nature ou l'état des parois et en examinant l'influence de ces traitements sur la cinétique de la réaction. Cette étude a été faite avec des réacteurs de rapports s/v notables, c'est à dire dans des conditions où les parois jouent un rôle important et où la vitesse de la réaction (en présence de traces d'oxygène) n'est pas trop élevée et, par suite, facilement mesurable.

Les détails expérimentaux concernant ces traitements sont donnés dans l'annexe.

1 - Lavage au mélange sulfo-chromique.

Comme le montrent les figures 15, 16 et 17, la pyrolyse du propane additionné de petites quantités d'oxygène est plus rapide à la suite de lavages du réacteur en pyrex au mélange sulfo-chromique, plusieurs la-

vages étant plus efficaces qu'un seul. Il arrive souvent que la décomposition du propane, inhibée par l'oxygène en présence d'une paroi en pyrex non traitée, devienne accélérée par l'oxygène après lavage de la paroi au mélange sulfo-chromique (fig. 15, 16 et 17). Mais alors que pour de faibles valeurs du rapport s/v , l'effet accélérateur de l'oxygène était très important pendant les tout premiers instants seulement (cf. courbe 1 de la fig. 12), dans le cas présent au contraire, l'effet accélérateur de l'oxygène est moins important, mais il persiste plus longtemps ; dans ces conditions, la vitesse initiale de la réaction est plus facile à mesurer. On remarque en outre que la vitesse de la décomposition accélérée par l'oxygène ou bien décroît constamment en cours de réaction (cf. courbe 2 de la fig. 15 et courbe 3 de la fig. 16) ou bien augmente tout d'abord, passe par un maximum puis décroît (cf. courbes 2 et 3 de la fig. 17).

2 - Dépôt de KCl ou de PbO.

Nous avons choisi deux réacteurs en pyrex ($s/v = 4,6$ et $9,5 \text{ cm}^{-1}$) préalablement lavés au mélange sulfo-chromique et dans lesquels la pyrolyse du propane est accélérée par addition de petites quantités d'oxygène. Nous avons examiné le comportement cinétique de ces réacteurs, après avoir déposé KCl sur les parois de l'un et PbO sur celles de l'autre.

a) Réacteur traité à KCl (fig. 18).

La décomposition du propane en présence de traces d'oxygène est alors très inhibée à ses débuts : pour une teneur en oxygène de 1,8 %, la vitesse est pratiquement nulle pendant plus de 30 secondes. Puis cette vitesse augmente lentement, passe par un maximum et enfin décroît.

b) Réacteur traité à PbO (fig. 19).

La pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène est alors très fortement inhibée pendant les premiers instants : avec 1,8 % d'oxygène, la vitesse demeure pratiquement nulle durant 3 à 4 minutes. La réaction démarre ensuite lentement, puis sa vitesse augmente, passe par un maximum et enfin décroît.

On voit donc qu'en opérant en présence de certaines parois et de traces d'oxygène, on peut inhiber de façon pratiquement complète la pyrolyse du propane. Ce résultat nouveau, qui a été contrôlé par analyse du système par chromatographie gazeuse (cf. 3ème partie) est important et nous sera fort utile lorsque nous discuterons le mécanisme de pyrolyse du propane pur (cf. 5ème partie).

3 - Influence du temps de pompage et "vieillissement" du réacteur.

Après avoir effectué une expérience dans un réacteur à fort remplissage, le dégazage de ce réacteur est assez long : après 2 heures de pompage à la pompe à diffusion, il règne souvent dans le réacteur une pression comprise entre 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg et ce n'est guère qu'après 24 heures de pompage que la pression devient inférieure à 10^{-5} mm Hg.

Le temps de pompage dans le réacteur influe notablement sur la cinétique de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène, comme le montre, par exemple, la figure 20, dans le cas d'un réacteur en pyrex à parois recouvertes d'un dépôt de PbO .

Il arrive que le dégazage d'un réacteur devienne très difficile après un très grand nombre de manipulations successives. C'est notamment le cas lorsqu'on a effectué ces expériences dans un réacteur à rapport s/v important et à forte pression de propane (avec ou sans oxygène) et qu'on a suivi la pyrolyse jusqu'à un avancement élevé. La vitesse initiale de décomposition du propane en présence de traces d'oxygène devient alors particulièrement irreproductible et prend des valeurs différentes de la valeur primitive.

Nous dirons qu'un tel réacteur "vieillit". On peut le régénérer en y introduisant de l'oxygène (à la température de pyrolyse). Alors, le dégazage du réacteur est à nouveau plus facile et les mesures cinétiques redeviennent reproductibles.

Un cas de "vieillissement" très rapide se rencontre avec un réacteur muni d'un remplissage en laine de silice : le dégazage devient alors tellement difficile que chaque expérience de pyrolyse doit être précédée d'un traitement du réacteur à l'oxygène ; dans ces conditions seulement, les mesures cinétiques sont reproductibles.

Il est vraisemblable que ces anomalies sont dues à la formation, sur les parois, d'un léger dépôt (polymère) qui brûle en présence d'oxygène.

Ces phénomènes de "vieillissement" du réacteur peut être rapproché de l'influence de traces de graisses sur la pyrolyse du propane pur (cf. 1ère partie). Mais la vitesse de décomposition thermique du propane en présence de traces d'oxygène est beaucoup plus sensible à ce "vieillissement" (et à la présence de traces de graisses) que la vitesse de pyrolyse du propane pur.

4 - Influence de la vapeur d'eau adsorbée.

Considérons un réacteur en pyrex bien dégazé et laissons y séjourner, pendant quelques heures, de la vapeur d'eau (20 mm Hg environ) à la température de l'expérience. Evacuons ensuite la plus grande partie de cette eau par pompage pendant quelques minutes, de sorte que sa pression devienne de l'ordre de 10^{-4} mm Hg.

On constate (fig. 21) que dans un réacteur en pyrex ainsi traité à la vapeur d'eau, la pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène est plus rapide qu'avant traitement.

Il est vraisemblable que ce phénomène est dû à une modification de l'état des parois par la vapeur d'eau adsorbée, comme c'est également le cas pour l'oxydation lente de l'hydrogène (¹⁴_") ou du méthane (¹⁵_", ¹⁶_") dans un réacteur en pyrex ou en silice.

Notons qu'au contraire, la vitesse de pyrolyse du propane pur n'est rigoureusement pas modifiée par le traitement d'un réacteur en pyrex à la vapeur d'eau.

En résumé, l'étude (par la méthode statique manométrique) rapportée dans cette deuxième partie nous a permis de mettre en évidence les faits suivants, à propos de la pyrolyse du propane (à des pressions initiales comprises entre 25 et 50 mm Hg et vers 500-550°C) en présence de traces d'oxygène (0,5 à 2 % environ).

1 - Dans un réacteur en pyrex ou en silice de faible rapport s/v , l'oxygène accélère considérablement la pyrolyse du propane à ses débuts, mais cet effet accélérateur n'est observé que pendant un temps très court, comme l'ont déjà signalé ENGEL, COMBE, LETORT et NICLAUSE⁽⁶⁾. Lorsque le rapport s/v augmente, l'effet accélérateur de l'oxygène diminue et finit même, à de fortes valeurs du rapport s/v , par se transformer en un effet inhibiteur croissant, qui persiste alors pendant un certain temps.

Par conséquent, lorsque le rapport s/v du réacteur augmente, la vitesse initiale de pyrolyse du propane additionné de traces d'oxygène décroît considérablement, ce qui traduit une importante influence inhibitrice des parois sur cette réaction.

2 - La vitesse de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène est très sensible à la nature et à l'état des parois du réacteur. En effet, à même rapport s/v , la vitesse initiale de la réaction n'est pas la même dans un récipient en silice et dans un récipient en pyrex. Par ailleurs, la réaction est plus rapide après lavage d'un réacteur en pyrex au mélange sulfo-chromique ou après adsorption de vapeur d'eau sur les parois d'un tel réacteur. Au contraire, un dépôt de KCl sur les parois augmente l'effet inhibiteur de l'oxygène. L'inhibition de la réaction peut même devenir pratiquement complète pendant quelques minutes lorsque les parois sont recouvertes de PbO.

Troisième Partie

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PYROLYSE DU PROPANE EN PRESENCE DE TRACES D'OXYGENE

II - ETUDE ANALYTIQUE DE LA REACTION

Dans la seconde partie du présent travail, nous avons montré que la vitesse de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène est fortement influencée par l'étendue, la nature et l'état de la paroi du réacteur, la réaction pouvant être accélérée ou inhibée par l'oxygène suivant les conditions de parois.

Nous nous proposons maintenant de déterminer, par chromatographie gazeuse (cf. annexe), la composition des produits de pyrolyse du propane lorsque la réaction est accélérée ou inhibée par l'oxygène et de la comparer à la composition des produits de pyrolyse du propane pur.

Cette étude a été faite vers 550°C , à une pression initiale de propane de 25 mm Hg environ et à une teneur en oxygène de l'ordre de 1 %.

Dans ce qui suit, les concentrations des corps sont exprimées en nombre de moles pour 100 moles du mélange analysé (produits et propane non décomposé).

A - PRODUITS PRINCIPAUX DE LA REACTION.

Pour de faibles valeurs, comme pour de fortes valeurs du rapport s/v et que les parois du réacteur aient été ou non traitées, les produits principaux de pyrolyse du propane additionné de traces d'oxygène, sont de même nature que ceux de décomposition thermique du propane pur. Ce sont : CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 et H_2 .

1 - Cas où l'oxygène est un accélérateur (faible rapport s/v).

Comme le montre la figure 22, la concentration de chacun des produits principaux croît linéairement en fonction de l'avancement

$$\xi = \frac{\Delta P}{P_0} \quad \text{de la réaction, mesuré au manomètre différentiel.}$$

Mais les droites de la figure 22 ne passent pas par l'origine des axes de coordonnées : à un avancement apparemment nul, des quantités appréciables de produits de décomposition du propane sont déjà présentes en phase gazeuse. C'est qu'en fait, l'avancement manométrique ξ de la réaction, déduit des courbes $\Delta P = f(\text{temps})$ et porté en abscisse sur la figure 22, n'est pas l'avancement réel de la réaction, mais seulement un avancement apparent, inférieur à l'avancement réel ; en effet la réaction s'effectue déjà notablement pendant les 5 secondes qui s'écoulent entre le moment où l'on referme le robinet d'introduction des gaz dans le réacteur et l'instant ($t = 0$) où l'on commence seulement à suivre l'augmentation de pression ΔP en fonction du temps t^* .

On trouve ainsi, par l'analyse, une confirmation du fait signalé au § A. 2 de la deuxième partie, à savoir qu'il est pratiquement impossible de déterminer, à l'aide de la méthode statique manométrique, la vitesse initiale réelle V_0 de pyrolyse du propane, en présence de traces d'oxygène et dans un réacteur de faible rapport s/v .

Par contre, les résultats analytiques représentés sur la figure 22 suggèrent la détermination d'une nouvelle vitesse $(V_e)_{1/2}$ plus proche

* cf. Annexe.

de la vitesse initiale réelle V_o que la vitesse $V_{1/2}$ définie au § A . 2 de la deuxième partie et évaluée manométriquement.

En effet, chacune des droites extrapolées de la figure 22 coupe l'axe des abscisses en un même point correspondant à un taux nul des produits de pyrolyse, donc à un avancement réel nul. Ceci permet de définir, sur l'axe des abscisses, une échelle d'avancement réel (extrapolé) ξ_e lié à l'avancement apparent (manométrique) $\xi = \frac{\Delta P}{P_o}$ par la relation empirique :

$$\xi_e = \xi + 0,06$$

Les courbes de la figure 23 représentent alors ces avancements ξ et ξ_e en fonction du temps t .

La vitesse $V_{1/2}$ définie dans la seconde partie par la relation :

$$V_{1/2} = \frac{\Delta P_{1/2}}{1/2} = \frac{P_o \cdot \xi_{1/2}}{1/2} \text{ mm phtalate} \cdot \text{min}^{-1}$$

représente la vitesse moyenne de la réaction entre l'instant $t = 0$ et l'instant $t = 1/2$ minute.

La vitesse $(V_e)_{1/2}$ définie par la nouvelle relation :

$$(V_e)_{1/2} = \frac{P_o \cdot (\xi_e)_{1/2}}{\frac{1}{2} + \frac{5}{60}}$$

représente la vitesse moyenne de la réaction entre l'instant $t = \frac{5}{60}$ minute et l'instant $t = + 1/2$ minute, c'est-à-dire pendant le temps qui s'écoule entre l'introduction du mélange gazeux (propane + oxygène) dans le réacteur et la prise du premier échantillon gazeux à des fins d'analyse.

Dans les conditions expérimentales correspondant aux figures 22 et 23, on trouve pour $(V_e)_{1/2}$ la valeur suivante :

$$(V_e)_{1/2} = 54 \text{ mm phtalate} \cdot \text{min}^{-1}$$

alors que pour $V_{1/2}$ on trouve seulement :

$$V_{1/2} = 23 \text{ mm phtalate} \cdot \text{min}^{-1}$$

La vitesse $(V_e)_{1/2}$ est certainement plus proche de la vitesse initiale réelle V_o que la vitesse $V_{1/2}$, puisque la vitesse $(V_e)_{1/2}$ tient compte du fait que la réaction s'effectue déjà notablement pendant les 5 secondes qui précèdent les mesures d'augmentation de pression. Toutefois $(V_e)_{1/2}$ représente encore une valeur approchée par défaut de V_o , du fait que l'introduction des gaz froids dans un réacteur "vide" abaisse momentanément un peu la température de celui-ci, comme nous l'avons signalé précédemment et du fait aussi que $(V_e)_{1/2}$ est seulement la vitesse moyenne entre l'instant $t = -\frac{5}{60}$ min et l'instant $t = +1/2$ min.

Tout ceci ne fait que souligner combien il est difficile d'atteindre la vitesse initiale réelle de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène dans un réacteur de faible rapport s/v , c'est-à-dire dans des conditions où l'oxygène est un puissant accélérateur de la réaction pendant une courte durée.

Etant donné que $(V_e)_{1/2}$ n'est pas encore exactement la vitesse initiale réelle V_o et que la détermination de $(V_e)_{1/2}$ est laborieuse, nous continuerons à utiliser la vitesse $V_{1/2}$ pour représenter les phénomènes du point de vue cinétique.

2 - Cas où l'oxygène est un inhibiteur.

Nous avons montré, dans la seconde partie, que la pyrolyse du propane est très fortement inhibée par des traces d'oxygène dans certaines conditions de parois, en particulier dans un réacteur de rapport $s/v = 4,6 \text{ cm}^{-1}$ dont les parois sont recouvertes d'un dépôt de PbO .

Dans ces conditions, la concentration de chacun des produits principaux de pyrolyse du propane est proportionnelle à l'avancement manométrique $\frac{\Delta P}{P_o}$ de la réaction, comme le montre la figure 24.*

* Dans ce cas l'hydrogène n'a pas été analysé systématiquement en fonction de l'avancement, mais seulement pour quelques valeurs particulières de celui-ci. Par exemple, pour un avancement manométrique de 2,6 %, l'analyse chromatographique donne :

CH_4 1,5 % ; C_2H_4 1,3 % ; C_3H_6 1,3 % ; H_2 1,5 % ; C_3H_8 94,4 %.

Nous avons vérifié qu'on ne trouve effectivement aucun des produits principaux de la réaction, tant que l'avancement manométrique est pratiquement nul.

On ne retrouve donc pas les complications rencontrées dans le cas précédent (oxygène accélérateur), ce qui est normal puisque, lorsque l'oxygène inhibe la réaction, sa vitesse est initialement faible. A partir de simples mesures manométriques, on peut alors déterminer, sans difficulté, la vitesse initiale V_o .

* *

Par ailleurs, la comparaison des figures 22 et 24 avec les figures 3 et 4 de la première partie, montre que la stoechiométrie principale de la pyrolyse du propane n'est pratiquement pas modifiée par la présence de traces d'oxygène, que celui-ci soit accélérateur ou inhibiteur (selon les conditions de parois).

B - OXYGENE CONSOMME.

1 - Cas où l'oxygène accélère la réaction.

Les traces d'oxygène sont très rapidement consommées (en moins de deux minutes dans les conditions de la figure 23) et l'effet accélérateur n'est observé que pendant un temps très court.

2 - Cas où l'oxygène inhibe la réaction.

Contrairement au cas précédent, les traces d'oxygène ne sont consommées que lentement : l'oxygène libre n'est pratiquement disparu qu'au bout de 25 à 30 minutes dans les conditions de la figure 25. La vitesse de consommation de l'oxygène augmente tout d'abord, passe par un maximum, puis décroît (fig. 25, courbe 1).

Simultanément, l'effet inhibiteur de l'oxygène persiste pendant un temps notable (fig. 25, courbe 2).

C - PRODUITS SECONDAIRES DE LA REACTION.

A côté des produits principaux, on détecte , par chromatographie gazeuse, la formation de traces de CO_2 et de CO *.

Lorsque l'oxygène accélère la réaction, la teneur en CO_2 atteint 0,5 % environ dans les conditions expérimentales de la figure 23 ; la teneur en CO n'a pu être mesurée, tellement elle est faible.

Dans des conditions de parois où l'oxygène inhibe la réaction, la concentration de CO_2 et celle de CO s'élèvent chacune à 0,25 % environ (cf. fig. 25).

* Il est vraisemblable qu'il se forme également des traces d'autres produits (eau, peroxydes, aldéhydes), que la technique de la chromatographie gazeuse ne nous permettait pas de doser facilement.

*

*

*

En résumé, l'étude analytique (par chromatographie gazeuse), rapportée dans cette troisième partie, montre que la stoechiométrie principale de la pyrolyse du propane n'est pratiquement pas modifiée par la présence de traces d'oxygène, que celui-ci soit accélérateur ou inhibiteur (selon les conditions de parois).

De plus, lorsqu'il accélère la pyrolyse du propane, l'oxygène est très rapidement consommé et l'effet accélérateur n'est observé que pendant un temps très court. Au contraire, lorsqu'il inhibe la réaction, l'oxygène n'est consommé que lentement et l'effet inhibiteur persiste pendant un temps notable. L'analyse du système par chromatographie gazeuse confirme que, dans certaines conditions de parois, la pyrolyse du propane peut être inhibée de façon pratiquement complète par des traces d'oxygène.

Au cours de la réaction, l'oxygène se retrouve, en partie au moins, sous forme de CO_2 et de CO .

Quatrième Partie

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PYROLYSE DU PROPANE EN PRESENCE DE TRACES D'OXYGENE

III - INFLUENCE DES PRESSIONS INITIALES D'OXYGENE ET DE PROPANE

Comme nous l'avons montré dans la seconde partie du présent travail, des traces d'oxygène peuvent, selon les conditions de parois, soit accélérer, soit inhiber la pyrolyse du propane.

On peut se demander comment varie l'influence de traces d'oxygène sur la vitesse de cette décomposition, lorsqu'on modifie la pression initiale d'oxygène ou celle d'hydrocarbure, toutes autres choses égales par ailleurs.

Cette question nous a conduit à effectuer de nombreuses séries d'expériences dans un grand nombre de réacteurs, différant entre eux par leur rapport s/v ou par la nature de leurs parois. Pour ne pas alourdir démesurément notre exposé, nous nous bornerons à relater ici quelques séries typiques de ces expériences.

Comme nous l'avons vu (cf. 2ème et 3ème parties), il est très difficile, voire même impossible pratiquement, dans certaines conditions, de déterminer la vitesse initiale réelle V_0 , tant, parfois, celle-ci est grande et se maintient pendant peu de temps. C'est pourquoi, pour exposer brièvement nos résultats expérimentaux, nous considérerons encore la vitesse "initiale" $V_{1/2}$ définie précédemment (cf. 2ème partie) et nous

représenterons ses variations avec la pression initiale d'oxygène ou avec celle de propane.

Nous chercherons ensuite à prévoir l'allure des variations de la vitesse initiale réelle V_0 avec la pression initiale d'oxygène ou avec celle de propane.

A - INFLUENCE DE LA PRESSION INITIALE D'OXYGENE.

Chacune des séries d'expériences relatées ci-dessous a été effectuée à température constante (comprise entre 500 et 560°C), à pression initiale constante de propane (25 ou 50 mm Hg) et dans un même réacteur ; seule variait, d'une expérience à l'autre, la pression initiale d'oxygène, de telle sorte que sa concentration dans le mélange gazeux réactif reste inférieure à 2 %.

Selon l'étendue et la nature des parois du réacteur (et de son remplissage éventuel), on observe l'un ou l'autre des trois cas suivants.

1er cas - Dans certains réacteurs, la pyrolyse du propane est d'autant plus fortement accélérée, à ses débuts, par des traces d'oxygène que la pression initiale de ce dernier est plus grande.

C'est ce qu'on observe avec des réacteurs "vides" ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$) en silice (fig. 26) ou en pyrex ou encore avec des réacteurs en pyrex, qui sont pourvus d'un remplissage pas trop important ($s/v = 6 \text{ ou } 8 \text{ cm}^{-1}$) et dont les parois ont été lavées au mélange sulfo-chromique.

Dans tous ces cas, la vitesse $V_{1/2}$ augmente alors avec la pression initiale d'oxygène (fig. 27, 28 et 29).

2ème cas - Dans d'autres réacteurs, la pyrolyse du propane, à ses débuts, est d'abord un peu accélérée par des traces d'oxygène, mais, à mesure que la pression initiale d'oxygène augmente, l'effet accélérateur passe bientôt par un maximum, diminue, puis s'annule et fait enfin place à une influence inhibitrice croissante de l'oxygène.

Il en est ainsi avec un réacteur en silice, pourvu d'un remplissage important ($s/v = 16, 5 \text{ cm}^{-1}$), mais dont les parois ont été fraîchement lavées au mélange sulfo-chromique (fig. 30 et 31).

De même, dans un réacteur en pyrex rempli de laine de silice très propre, lorsque la pression initiale d'oxygène croît, la vitesse $V_{1/2}$ augmente d'abord un peu, passe rapidement par un maximum, puis décroît jusqu'à des valeurs bien inférieures à celles mesurées pour la pyrolyse du propane pur (fig. 32).

3ème cas - Enfin dans d'autres réacteurs, on observe seulement une influence inhibitrice de traces d'oxygène sur la pyrolyse du propane à ses débuts et cet effet inhibiteur est d'autant plus important que la pression initiale d'oxygène est plus grande.

C'est ce qui se produit dans un réacteur en pyrex muni d'un remplissage assez important ($s/v = 9, 5 \text{ cm}^{-1}$) et dont les parois ont été recouvertes ou non d'un dépôt de PbO ou de KCl (cf. par ex. fig. 33).

Dans ces réacteurs, la vitesse $V_{1/2}$ décroît constamment et tend vers zéro, lorsque la pression initiale d'oxygène augmente (fig. 34). Un accroissement de cette dernière au-delà de la valeur qui annule pratiquement $V_{1/2}$, augmente la période d'induction vraie * de la réaction.

* C'est-à-dire la durée pendant laquelle on n'observe pratiquement pas d'augmentation de pression au manomètre à phtalate de butyle.

B - INFLUENCE DE LA PRESSION INITIALE DE PROPANE.

Chacune des séries d'expériences relatées ci-dessous a été effectuée dans un même réacteur ("vide" ou avec remplissage) en silice ou en pyrex, à 545°C, à une pression initiale d'oxygène de 0,15 mm Hg et à des pressions initiales de propane comprises entre 10 et 100 mm Hg environ.*

silice et à très basse pression initiale de propane, la pyrolyse de cet hydrocarbure est inhibée, à ses débuts, par des traces d'oxygène ; mais, à mesure que la pression initiale de propane augmente, l'effet inhibiteur diminue, puis s'annule et fait enfin place à un effet accélérateur de l'oxygène (cf. par ex. fig. 35).

Comme le montre la figure 36, la vitesse $V_{1/2}$ prend, à de très basses pressions initiales de propane, des valeurs inférieures à celles observées pour la pyrolyse du propane pur ; mais, lorsque la pression initiale du propane croît, la vitesse $V_{1/2}$ augmente plus vite dans le cas de la pyrolyse en présence de traces d'oxygène que dans le cas de la décomposition thermique du propane pur et les vitesses $V_{1/2}$ de ces deux réactions deviennent égales pour une certaine pression initiale de propane, d'autant plus élevée que le rapport s/v du réacteur est plus grand ; enfin, à des pressions initiales plus fortes, la vitesse $V_{1/2}$ de la réaction en présence de traces d'oxygène devient supérieure à celle de pyrolyse du propane pur, toutes autres conditions identiques par ailleurs.

Comme le montre la courbe 2 de la figure 37, on observe des phénomènes semblables dans un réacteur en pyrex avec remplissage ($s/v = 2,8 \text{ cm}^{-1}$). Dans un récipient (en pyrex) "vide" ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$), on ne met plus en évidence que l'effet accélérateur de l'oxygène, du moins à des

* Au delà de 100 mm Hg environ de propane, en présence de traces d'oxygène et dans un réacteur de faible rapport s/v , la vitesse de pyrolyse en début de réaction devient trop élevée et l'abaissement momentané de température dû à l'introduction des gaz froids dans un tel réacteur devient alors notable.

pressions initiales de propane supérieures à 10 mm Hg environ (fig. 37, courbe 1).

La comparaison des courbes des figures 36 et 37 montre à nouveau que, du point de vue de la vitesse de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène, un réacteur en silice "vide" se comporte comme un réacteur en pyrex muni d'un certain remplissage.

C - VITESSE INITIALE REELLE V_o DE PYROLYSE DU PROPANE EN PRESENCE DE TRACES D'OXYGENE.

Pour représenter l'influence de traces d'oxygène sur la vitesse de pyrolyse du propane, nous avons utilisé, dans ce qui précède, la vitesse "initiale" $V_{1/2} = \frac{\Delta P_{1/2}}{1/2}$ (mm phtalate . min⁻¹) et non la vitesse initiale réelle V_o , du fait que celle-ci est très difficile ou même pratiquement impossible à déterminer lorsque la réaction est fortement accélérée par l'oxygène (réacteur de faible rapport s/v).

Rappelons (cf. 2ème partie) que cette vitesse $V_{1/2}$ constitue une bonne approximation de la vitesse initiale réelle V_o dans les cas suivants :

- a) Pyrolyse du propane pur ; $V_{1/2}$ est alors une valeur légèrement approchée par défaut de V_o .
- b) Pyrolyse du propane inhibée par des traces d'oxygène (réacteur de grand rapport s/v) ; $V_{1/2}$ représente alors une valeur légèrement approchée par excès de V_o .
- c) Pyrolyse du propane légèrement accélérée par des traces d'oxygène (réacteur de rapport s/v moyen) ; $V_{1/2}$ est alors une valeur légèrement approchée par défaut de V_o .

Par contre, la vitesse $V_{1/2}$ est très notablement inférieure à la vitesse initiale réelle V_o lorsque la pyrolyse du propane est fortement accélérée par des traces d'oxygène (réacteur de faible rapport s/v).

Dans ce dernier cas, $V_{1/2}$ constitue une approximation de V_o d'autant plus erronée par défaut :

- a) que le rapport s/v du réacteur est plus faible (ou que l'on passe de parois en silice à des parois en pyrex),
- b) que la pression initiale de propane est plus forte,
- c) que la pression initiale d'oxygène est plus grande.

Nous avons vu en effet que, lorsqu'on fait varier l'un ou l'autre de ces facteurs dans le sens indiqué ci-dessus, l'effet accélérateur de l'oxygène, en début de réaction, augmente. On constate en outre expérimentalement que cet effet dure moins longtemps dans les cas (a) et (b).

On peut dès lors prévoir que la vitesse initiale réelle V_o de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène varie avec la pression initiale d'oxygène ou avec celle de propane, selon des courbes ayant des allures semblables à celles observées pour la vitesse $V_{1/2}$. Les courbes relatives à V_o doivent seulement présenter des pentes plus fortes que celles relatives à $V_{1/2}$, puisque dans les conditions où l'oxygène accélère la réaction, V_o est supérieure à $V_{1/2}$, tandis que V_o est légèrement inférieure à $V_{1/2}$ lorsque l'oxygène inhibe la réaction.

La figure 38 représente schématiquement les allures des variations observées pour $V_{1/2}$ et de celles prévues pour V_o , avec la pression initiale d'oxygène ou de propane.

Remarque 1.

Dans le cas particulier où, l'oxygène étant fortement accélérateur de la pyrolyse, $V_{1/2}$ paraît ne plus augmenter beaucoup au-delà d'une certaine pression initiale d'oxygène*, il est impossible de prévoir si, dans le domaine de pression exploré, la vitesse initiale réelle V_o croît constamment avec la pression d'oxygène ou passe par un maximum.

* Nous avons observé cet effet dans un réacteur en pyrex sans remplissage ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$) à 546°C (cf. courbes 1 des fig. 28 et 39). D'autres auteurs (³ / ¹⁸) le signalent aussi dans un réacteur en silice "vide", à 610°C .

Remarque 2.

Les considérations précédentes permettent enfin d'expliquer les anomalies apparentes qu'on relève dans certaines conditions expérimentales.

a) A 546°C et pour une pression initiale de propane de 50 mm Hg, l'effet accélérateur de l'oxygène est plus élevé dans un réacteur en pyrex "vide" ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$) que dans un réacteur en pyrex avec remplissage ($s/v = 8 \text{ cm}^{-1}$), du moins à basse pression initiale d'oxygène ; au contraire, l'accélération de la réaction paraît moins forte, au delà de 0,4 % environ d'oxygène, à $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ qu'à $s/v = 8 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 39). Cette anomalie n'apparaît pas, à la même température, pour une pression initiale de propane de 25 mm Hg (cf. fig. 28).

b) A 545°C et pour une pression initiale d'oxygène de 0,15 mm Hg, la vitesse $V_{1/2}$ augmente très notablement avec la pression initiale de propane, du moins tant que celle-ci n'est pas trop élevée ; mais la vitesse $V_{1/2}$ augmente beaucoup moins vite au-delà d'une certaine pression initiale de propane, d'autant plus faible que le rapport s/v est lui-même plus petit et, à forte pression initiale de propane, la vitesse $V_{1/2}$ tend à prendre des valeurs voisines de celles observées lors de la pyrolyse du propane pur (cf. fig. 36 et 37).

Il convient de remarquer que les anomalies précitées n'apparaissent que dans des conditions expérimentales extrêmes, où l'effet accélérateur de l'oxygène devient très puissant en tout début de réaction et ne s'exerce que pendant un temps extrêmement court.

Or, comme nous l'avons indiqué précédemment, la vitesse initiale réelle V_o doit être d'autant plus supérieure à $V_{1/2}$ que le rapport s/v est plus faible ou que les pressions initiales de propane et d'oxygène sont plus grandes.

Il est donc vraisemblable que la vitesse initiale réelle V_o croît toujours quand le rapport s/v diminue et augmente plus vite que $V_{1/2}$ avec la pression initiale de propane et avec celle d'oxygène comme représenté schématiquement sur la figure 38.

Autrement dit, les anomalies précitées ne seraient qu'apparentes et tiendraient seulement au fait qu'on a utilisé la vitesse $V_{1/2} = \frac{\Delta P_{1/2}}{1/2}$ (mm phtalate . min⁻¹) pour représenter l'effet accélérateur de l'oxygène dans des conditions où celui-ci est beaucoup trop important en tout début de réaction et est beaucoup trop bref pour pouvoir être mesuré sans erreur grossière par défaut, à l'aide de la méthode statique manométrique, que nous avons employée.

En résumé, l'étude (par la méthode statique manométrique) rapportée dans cette quatrième partie nous a permis de déterminer l'influence des pressions initiales d'oxygène et de propane sur la cinétique de pyrolyse de cet hydrocarbure en présence de traces d'oxygène, vers 550°C.

1 - A pression initiale de propane constante (25 ou 50 mm Hg), on observe l'influence suivante de la pression initiale d'oxygène (moins de 2 %) [cf. fig. 38 A] .

Dans certains réacteurs (réacteurs en pyrex ou en silice de "faible" rapport s/v), la pyrolyse du propane est d'autant plus fortement accélérée, à ses débuts, par des traces d'oxygène, que la pression initiale de ce dernier est plus grande : la vitesse initiale de la réaction augmente avec la pression initiale d'oxygène.

Dans d'autres conditions de parois (réacteurs de rapport s/v "moyen"), la pyrolyse du propane, à ses débuts, est d'abord un peu accélérée par des traces d'oxygène, mais, à mesure que la pression initiale d'oxygène augmente, l'effet accélérateur passe bientôt par un maximum, diminue, puis s'annule et fait enfin place à une influence inhibitrice croissante de l'oxygène : lorsque la pression initiale de celui-ci croît, la vitesse initiale de la réaction augmente d'abord un peu, passe rapidement par un maximum, puis décroît jusqu'à des valeurs bien inférieures à celles mesurées pour la pyrolyse du propane pur. Enfin, dans d'autres réacteurs (réacteurs de rapport s/v "élevé" : ex.: réacteurs avec remplissage, dont les parois ont été recouvertes d'un dépôt de KCl ou de PbO), on observe seulement une influence inhibitrice de traces d'oxygène sur la pyrolyse du propane à ses débuts et cet effet inhibiteur est d'autant plus important que la pression initiale d'oxygène est plus grande : la vitesse initiale de la réaction décroît constamment et tend vers zéro, lorsque la pression initiale d'oxygène augmente.

2 - A pression initiale d'oxygène constante (0,15 mm Hg), on observe l'influence suivante de la pression initiale de propane (entre 10 et 100 mm Hg environ), dans un réacteur en silice ou en pyrex [cf. fig. 38 B]. A très basse pression initiale de propane, la pyrolyse de cet hydrocarbure est inhibée, à ses débuts, par des traces d'oxygène ; mais, à mesure que la pression initiale de propane augmente, l'effet inhibiteur diminue, puis s'annule et fait enfin place à un effet accélérateur de l'oxygène. La vitesse initiale de la réaction en présence de traces d'oxygène devient donc égale à celle de pyrolyse du propane pur, pour une certaine pression initiale d'hydrocarbure ; celle-ci est d'autant plus élevée que le rapport s/v du réacteur est plus grand.

Cinquième Partie

INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - LA PYROLYSE DU PROPANE PUR

A - Rappelons (cf. introduction) qu'en 1959, VOEVODSKY (³₁₁) semblait avoir mis en évidence une influence importante des parois du réacteur sur la vitesse de pyrolyse du propane pur vers 600°C. Nous avons souligné l'importance de cette observation en ce qui concerne le mécanisme de décomposition thermique du propane, à l'état pur ou en présence d'additions (inhibiteurs ou accélérateurs).

Or l'étude rapportée dans la première partie du présent travail ne confirme pas les observations de VOEVODSKY. Nous avons en effet montré que la vitesse de pyrolyse du propane pur, entre 525 et 600°C et à des pressions initiales comprises entre 10 et 150 mm Hg, est indépendante du rapport surface/volume ($0,7 < s/v \text{ cm}^{-1} < 16$) du réacteur, que celui-ci soit en silice ou en pyrex ; de plus, la vitesse est la même lorsque la paroi d'un réacteur en pyrex a été traitée à HF ou recouverte de KCl ou de PbO.

Notons que, dans un travail détaillé et récent (1961), PURNELL et QUINN (¹⁹₁₁) ont montré à l'aide d'analyses par chromatographie gazeuse que la vitesse de pyrolyse du butane n- et la composition des produits de cette réaction à faible avancement sont également indépendantes du rapport s/v du réacteur en pyrex propre et sont aussi les mêmes dans un réacteur en pyrex dont les parois ont été recouvertes de KCl ou traitées à l'acide fluorhydrique.

B - Comment peut-on expliquer la divergence entre nos résultats expérimentaux et ceux de VOEVODSKY ?

Il convient de remarquer que la décroissance de la vitesse que nous avons observée, en présence de traces d'oxygène, lorsque le rapport s/v augmente (cf. 2ème partie, fig. 13 et 14) est analogue à celle attribuée par VOEVODSKY à la vitesse de pyrolyse du propane pur (cf. 1ère partie, fig. 1). Le désaccord entre les résultats de cet auteur et les nôtres relatifs au propane pur (cf. fig. 1) pourrait donc s'expliquer par la présence de traces d'oxygène dans les expériences de VOEVODSKY. Notons d'ailleurs à ce propos que si les importants effets de parois que nous avons observés ont généralement été obtenus en présence de 0,5 % environ d'oxygène (cf. 2ème partie), on en observe encore de notables avec une concentration d'oxygène dix fois plus faible.

De même, il est vraisemblable que la pyrolyse très rapide du propane observée, à 610°C, par VOEVODSKY en présence de parois recouvertes de perchlorate de magnésium, est due à l'oxygène provenant de la décomposition de ce sel.

Il peut aussi y avoir une autre cause éventuelle de divergence entre nos résultats expérimentaux et ceux de VOEVODSKY. En effet, nous avons signalé (cf. 1ère partie : "faux effets de parois") que si, pour augmenter le rapport s/v du réacteur, on utilise un remplissage souillé de traces de graisses ou de polymères, on observe une décroissance de la vitesse de pyrolyse du propane*, vraisemblablement parce que les substances qui souillent les parois donnent naissance, par décomposition thermique, à des traces de produits inhibiteurs.

* Rappelons que ce phénomène disparaît après lavage du réacteur et de son remplissage au mélange sulfo-chromique.

C - Nous pensons donc que, comme celle d'autres hydrocarbures [en particulier : butane n- ($\begin{smallmatrix} 19 \\ \text{II} \end{smallmatrix}$)] , la pyrolyse du propane pur est une réaction entièrement homogène, du moins dans des réacteurs en silice, en pyrex et en pyrex traité à HF ou recouvert de KCl ou de PbO.

Par ailleurs, le fait que la décomposition thermique du propane puisse être inhibée par certaines substances indique déjà que cette pyrolyse relève, en partie au moins, d'un mécanisme en chaînes par radicaux libres (cf. par. ex. $\begin{smallmatrix} 1 \\ \text{II} \end{smallmatrix}$).

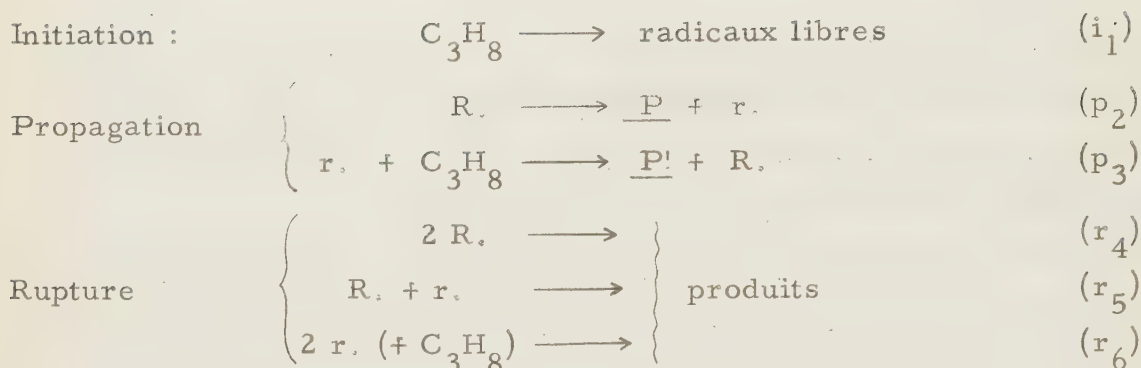
Nous avons montré de plus (cf. 2ème partie) que dans certaines conditions (parois recouvertes de PbO), des traces d'oxygène permettent d'inhiber de façon pratiquement complète la pyrolyse du propane ; ce résultat nouveau et important prouve que tout processus moléculaire de décomposition est négligeable devant la réaction en chaînes.

Enfin, les résultats expérimentaux relatifs à l'influence inhibitrice de l'oxyde nitrique ou du propylène sur la décomposition thermique du propane ne paraissent pas incompatibles avec cette conclusion (cf. Appendice A).

Nous pensons donc que la pyrolyse du propane pur s'effectue, de façon pratiquement exclusive, selon un mécanisme en chaînes, dont tous les processus sont homogènes *.

On est ainsi conduit à représenter cette réaction, à l'instant initial, par un schéma cinétique du type suivant :

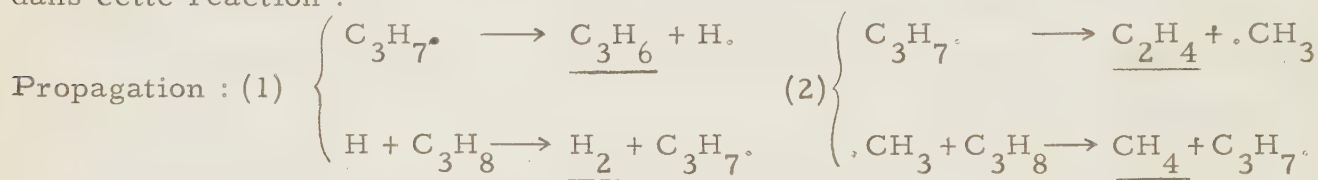
* L'éventualité d'une initiation et d'une rupture des chaînes, toutes deux hétérogènes, paraît peu probable, car il faudrait alors que les divers traitements de parois envisagés (cf. 1ère partie) modifient dans un même rapport les vitesses de ces deux processus, afin que la vitesse globale de pyrolyse du propane pur demeure inchangée.



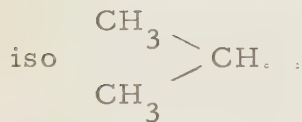
Or nous avons vu (cf. 1ère partie) qu'à faible avancement, la pyrolyse du propane peut être essentiellement représentée analytiquement par les deux équations stoechiométriques :



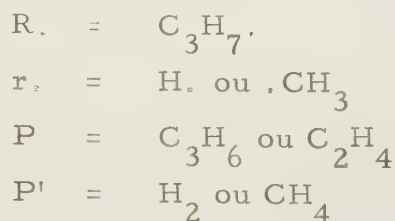
Ceci conduit à penser qu'en fait, deux sortes de chaînes se propagent dans cette réaction :



$\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ pouvant être soit le radical normal $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\cdot$, soit le radical



Autrement dit, dans le schéma cinétique écrit précédemment, les symboles $\text{R}_\cdot$, $\text{r}_\cdot$, P et P' représenteraient les particules suivantes :



Par ailleurs, d'après NICLAUSE (²⁰₁₁), le fait que l'ordre initial n_0 de cette pyrolyse soit compris entre 1 et 3/2 (cf. 1ère partie) indique que le processus de rupture (r_4) est négligeable devant les processus de rupture (r_5) et (r_6).

Rappelons enfin que la pyrolyse du propane est une réaction auto-inhibée (par C_3H_6 et C_2H_4). C'est dire qu'à un avancement quelconque, de nouveaux processus (faisant intervenir C_3H_6 et C_2H_4) viennent compliquer le mécanisme réactionnel (cf. par ex. ¹₁₁).

II - MECANISME D'ACCELERATION ET D'INHIBITION PAR L'OXYGENE DE LA PYROLYSE DU PROPANE

Nous avons montré (cf. 2ème, 3ème et 4ème parties) que, suivant les conditions expérimentales, la vitesse initiale de pyrolyse du propane est augmentée ou diminuée par des traces d'oxygène. Ce rôle double de l'oxygène moléculaire peut s'expliquer comme suit, en s'inspirant des considérations générales de NICLAUSE, COMBE et LETORT (²¹) à propos du mécanisme complexe de la réaction entre l'oxygène et une substance organique.

1 - Par réaction avec le propane, l'oxygène provoque l'apparition d'un processus d'induction, du type :



Ce nouveau processus d'initiation (i_o) s'ajoutant au processus d'initiation normale :

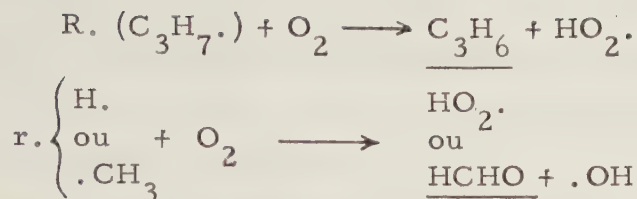


l'oxygène tend à accélérer la pyrolyse du propane.

2 - L'oxygène tend également à inhiber cette décomposition. En effet, en l'absence d'oxygène, les radicaux libres hydrocarbonés R. et r. (cf. schéma cinétique donné précédemment) ne peuvent propager que la décomposition en chaînes du propane.

Mais, en présence d'oxygène, ces radicaux libres R. et r. peuvent également s'oxyder en donnant naissance à d'autres radicaux libres, par des processus tels que :





Il se propage alors simultanément, dans le milieu, deux types de chaînes : une chaîne de décomposition du propane (stoechiométrie : $\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$ ou $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$) et une chaîne d'oxydation de cet hydrocarbure (stoechiométrie : $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 = \dots\dots\dots$). La "chaîne globale complexe" qui en résulte comporte donc un certain nombre de "motifs caténaux" ou "maillons" représentatifs de chacun des deux types de chaînes * et il apparaît de nouveaux processus de rupture des chaînes (disparition de radicaux libres oxygénés).

Du fait que la réaction de décomposition et celle d'oxydation du propane ont des porteurs de chaînes communs (R. et r.), ces deux réactions se font mutuellement concurrence et, par suite, l'oxygène tend aussi à inhiber la pyrolyse du propane.

* *

On conçoit donc, d'après ce qui précède, que l'oxygène moléculaire joue un double rôle dans la pyrolyse du propane : il est à la fois accélérateur et inhibiteur.

L'importance relative de ces deux influences opposées et la nature de l'effet global qui en résulte (accélération ou inhibition) dépendent des conditions expérimentales.

* Notons que, comme l'a fait remarquer NICLAUSE (²¹), les "maillons" de la chaîne d'oxydation peuvent, en fait, être eux-mêmes, soit du type "oxydation proprement dite", soit du type "dégradation oxydante".

Examinons successivement l'influence des parois du réacteur, puis celle de la pression initiale d'oxygène et enfin celle de la pression initiale de propane sur la vitesse initiale de pyrolyse du propane additionné de petites quantités d'oxygène.

1 - Influence des parois du réacteur.

L'étude expérimentale de l'influence des parois sur la cinétique de la réaction à ses débuts (cf. 2ème et 3ème parties) nous a permis de mettre en évidence les faits suivants. Dans un réacteur en pyrex ou en silice de faible rapport s/v , l'effet accélérateur de l'oxygène sur la décomposition du propane l'emporte sur son influence inhibitrice et l'oxygène est consommé très rapidement. Au contraire, à de fortes valeurs du rapport s/v , le rôle inhibiteur de l'oxygène l'emporte initialement et l'oxygène est consommé plus lentement que précédemment.

Ces résultats expérimentaux mettent en évidence une influence inhibitrice des parois sur la réaction globale complexe (décomposition et oxydation) du propane additionné de petites quantités d'oxygène.

Ces faits semblent indiquer que :

- a) comme le processus d'initiation (i_1) des chaînes de pyrolyse du propane pur, le nouveau processus d'initiation (i_0) provoqué par l'oxygène est essentiellement homogène ;
- b) au contraire, les nouveaux processus de rupture (qui apparaissent en présence d'oxygène) sont, en partie au moins, hétérogènes (à la paroi), alors que la rupture des chaînes de pyrolyse du propane pur s'effectue de façon pratiquement exclusive en phase gazeuse homogène, comme nous l'avons vu précédemment.

Autrement dit, le rôle accélérateur de l'oxygène sur la pyrolyse du propane semble dû à l'apparition d'un nouveau processus homogène d'initiation (i_0). Quant au rôle inhibiteur de l'oxygène sur cette réaction, il paraît tenir au fait que l'oxygène donne naissance à une réaction en chaînes d'oxydation du propane, qui concurrence la réaction en chaînes de décomposition

de cet hydrocarbure ; ce rôle inhibiteur de l'oxygène est accentué par la présence de parois, parce que celles-ci font apparaître des processus hétérogènes de rupture des chaînes (disparition de radicaux oxygénés aux parois) et, par suite, inhibent les réactions en chaînes de décomposition et d'oxydation du propane.

On conçoit dès lors que l'effet global de traces d'oxygène sur la pyrolyse du propane à ses débuts puisse être accélérateur dans un réacteur de faible rapport s/v et, au contraire, inhibiteur dans un réacteur de fort rapport s/v (cf. 2ème partie, § A).

Il est de même normal que l'oxygène soit consommé beaucoup plus rapidement dans un réacteur de faible rapport s/v que dans un réacteur de rapport s/v élevé (cf. 3ème partie, § B).

Le dépôt de KCl ou de PbO sur les parois du réacteur augmente l'efficacité de ces parois vis à vis des nouveaux processus hétérogènes de rupture (qui apparaissent en présence d'oxygène), puisque l'influence inhibitrice de l'oxygène sur la pyrolyse du propane est accrue par de tels traitements des parois (cf. 2ème partie, § B).

Au contraire, l'importance de ces processus hétérogènes de rupture diminue après lavage d'un réacteur en pyrex au mélange sulfochromique ou après adsorption de vapeur d'eau sur les parois puisque la pyrolyse du propane additionné de traces d'oxygène est plus rapide après de telles modifications de l'état des parois (cf. 2ème partie, § B).

L'influence inhibitrice des parois mise en évidence ici pour la réaction globale complexe (décomposition et oxydation) du propane additionné de petites quantités d'oxygène est analogue à celle observée dans les réactions d'oxydation proprement dite (en présence d'une concentration notable d'oxygène) de l'hydrogène et de divers hydrocarbures. En effet, il a été montré que, souvent, des parois en pyrex ou en silice jouent aussi un rôle inhibiteur dans ces réactions et que cette influence inhibitrice augmente après dépôt de certains corps (KCl, PbO, ...) sur

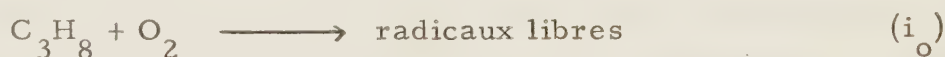
les parois (cf. par ex. ¹⁰ , ^{10bis}), alors qu'elle diminue à la suite d'autres traitements de parois (adsorption de vapeur d'eau par exemple) (¹⁴ , ¹⁵ , ¹⁶).

2 - Influence de la pression initiale d'oxygène.

Essayons maintenant de prévoir, sur la base des considérations précédentes, comment doit varier la vitesse initiale V_o de pyrolyse du propane avec la pression initiale d'oxygène $P_o O_2$, toutes autres choses égales par ailleurs.

En augmentant $P_o O_2$, on accroît à la fois l'influence accélératrice et l'influence inhibitrice de l'oxygène sur la pyrolyse du propane :

a) l'influence accélératrice de l'oxygène croît, parce que la vitesse du processus d'initiation induite :



augmente avec la pression d'oxygène ;

b) l'influence inhibitrice de l'oxygène croît également, parce qu'en augmentant la pression d'oxygène, on favorise la propagation de la chaîne d'oxydation au détriment de la propagation de la chaîne de décomposition du propane.

Mais on peut prévoir que lorsque la pression initiale d'oxygène augmente progressivement depuis la valeur zéro, l'effet accélérateur de l'oxygène l'emporte tout d'abord sur son influence inhibitrice, puis que c'est ensuite l'inverse qui se produit. Considérons en effet les deux cas extrêmes suivants :

a) Plaçons nous à une pression d'oxygène suffisamment faible pour que la réaction d'oxydation soit très peu importante devant la réaction de décomposition du propane ; alors l'influence inhibitrice de l'oxygène est aussi très peu importante et seul l'effet accélérateur de l'oxygène se manifeste pratiquement.

b) Opérons maintenant à une pression d'oxygène suffisamment forte pour que, pratiquement, tous les radicaux hydrocarbonés $^{\cdot}$, qui naissent dans le milieu, s'oxydent avant d'avoir eu le temps de se décomposer ;

alors la réaction se réduit essentiellement à une oxydation proprement dite du propane et la décomposition de cet hydrocarbure est inhibée de façon pratiquement totale.

On prévoit donc que la pyrolyse du propane doit être accélérée par l'oxygène à très basse pression d'oxygène et, au contraire, inhibée à pression d'oxygène suffisamment forte et que, par suite, la vitesse initiale V_o de pyrolyse du propane doit varier avec la pression initiale d'oxygène P_{O_2} selon l'allure représentée schématiquement sur la figure 40 A.

Par ailleurs, nous avons montré précédemment que l'influence accélératrice de l'oxygène est indépendante des conditions de parois, tandis que son influence inhibitrice augmente avec le rapport s/v du réacteur et varie aussi avec la nature et l'état des parois. Ceci permet de prévoir comment doit se déformer la courbe $V_o = f(P_{O_2})$ lorsqu'on modifie les conditions de parois, par exemple le rapport s/v du réacteur (cf. fig. 40 A).

Les résultats expérimentaux rapportés dans la quatrième partie de ce travail sont compatibles avec ces prévisions. En effet, nous avons observé (cf. fig. 38 A) des courbes $V_o = f(P_{O_2})$ ayant des allures semblables à celles de la figure 40 A. Si dans des réacteurs de "faible" rapport s/v nous n'avons observé qu'une influence accélératrice de traces d'oxygène sur la pyrolyse du propane (cf. fig. 38 A), ceci tient probablement au fait que nous nous sommes volontairement limités, dans cette étude, à de faibles teneurs en oxygène *. Enfin, si dans des réacteurs de rapport s/v "élevé" (ex. : réacteurs avec remplissage et dépôt

* A des teneurs notables en oxygène, la réaction d'oxydation du propane n'est plus négligeable devant sa réaction de pyrolyse.

de KCl ou de PbO sur les parois) nous avons seulement observé pratiquement une influence inhibitrice de l'oxygène (cf. fig. 38 A), ceci est vraisemblablement dû à ce que, dans ces réacteurs, l'influence globale de l'oxygène n'est accélératrice qu'à de très faibles pressions initiales d'oxygène et est alors trop peu importante pour pouvoir être clairement mise en évidence expérimentalement. On comprend donc maintenant que les courbes expérimentales $V_o = f(P_o O_2)$ puissent présenter des allures apparemment très différentes selon les conditions de parois (cf. fig. 38 A).

3 - Influence de la pression initiale de propane.

Essayons maintenant de prévoir comment doit varier la vitesse initiale V_o de pyrolyse du propane (en présence de traces d'oxygène) avec la pression initiale de propane $P_o C_3H_8$, toutes autres choses égales par ailleurs.

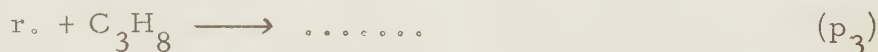
En augmentant $P_o C_3H_8$, l'effet accélérateur de l'oxygène demeure constant, puisque les vitesses des deux processus d'initiation :



sont toutes deux proportionnelles à la pression de propane.

Par contre, en augmentant la pression initiale de propane, on diminue l'influence inhibitrice de l'oxygène pour deux raisons :

a) en favorisant des processus du type :



par rapport à des processus du type :



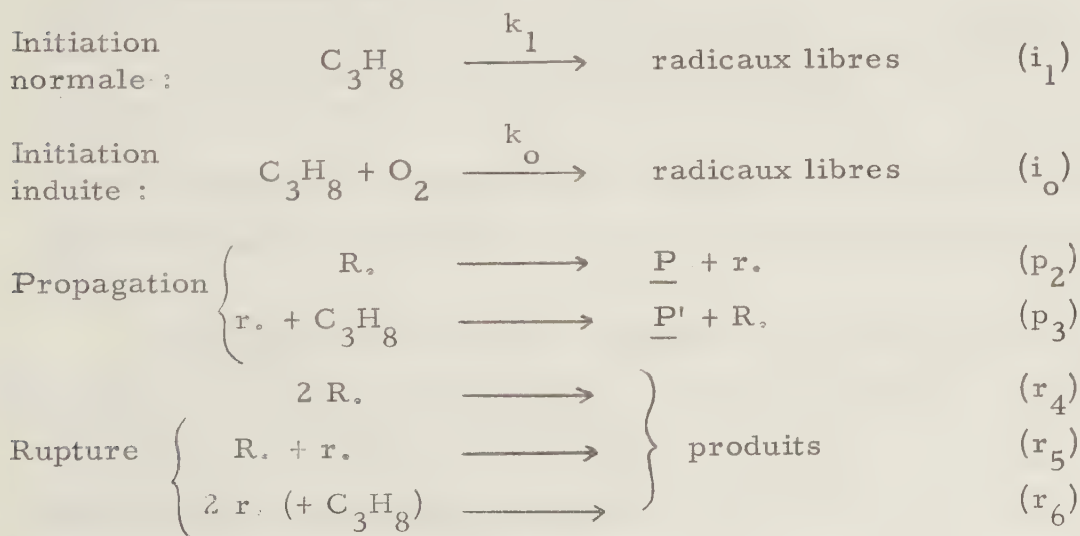
l'augmentation de la pression de propane favorise la propagation de la chaîne de décomposition du propane au détriment de la propagation de la chaîne d'oxydation de cet hydrocarbure.

b) l'augmentation de pression diminue l'importance des processus de rupture des chaînes à la paroi, processus hétérogènes, qui, rappelons-le, accentuent le rôle inhibiteur de l'oxygène sur la pyrolyse du propane.

On prévoit donc que la pyrolyse du propane doit être inhibée par l'oxygène à très basse pression de propane et, au contraire, accélérée à pression de propane suffisamment forte et que, par suite, la vitesse initiale V_o de pyrolyse du propane, en présence de traces d'oxygène, doit varier avec la pression initiale d'hydrocarbure $P_o C_3H_8$ selon une courbe qui recoupe la courbe correspondante pour la pyrolyse du propane pur, comme indiqué schématiquement sur la figure 40 B pour diverses conditions de parois.

Les résultats expérimentaux rapportés dans la quatrième partie de ce travail sont en accord avec ces prévisions (cf. fig. 38 B).

On peut même prévoir que les courbes $\log V_o / \log P_o C_3H_8$ doivent tendre, à très forte pression initiale de propane, vers une asymptote commune D (cf. fig. 40 B). En effet, l'oxygène doit alors tendre à ne plus jouer qu'un rôle purement accélérateur et le mécanisme de la réaction, à l'instant initial, doit tendre à se réduire aux seuls processus homogènes suivants :



Par rapport au mécanisme proposé précédemment (§ 1) pour représenter la pyrolyse du propane pur, ce schéma cinétique ne comporte, en plus, que le processus (i). Il est dès lors facile de calculer, à partir de ce schéma l'expression de la vitesse initiale V_o de pyrolyse du propane, en présence de traces d'oxygène et à très forte pression initiale de propane :

$$V_o = K (C_3H_8)_o^{n_o} \left[1 + \frac{k_o (O_2)_o}{k_1} \right]^{1/2}$$

$K (C_3H_8)_o^{n_o}$ représentant la vitesse initiale de pyrolyse du propane pur ($1 < n_o < 3/2$).

L'asymptote D commune aux courbes de la figure 40 B aurait donc pour équation :

$$\log V_o = n_o \log (C_3H_8)_o + \log K + \frac{1}{2} \log \left[1 + \frac{k_o (O_2)_o}{k_1} \right]$$

Malgré l'impossibilité matérielle d'atteindre expérimentalement la vitesse initiale de la réaction (en présence de traces d'oxygène) à de très fortes pressions initiales de propane, on peut dire que nos résultats expérimentaux (cf. fig. 38 B) ne paraissent pas incompatibles avec l'existence d'une telle asymptote.

Allure de la réaction au cours d'une expérience

Dans ce qui précède, nous avons expliqué l'influence des parois du réacteur et des pressions initiales d'oxygène et de propane sur la vitesse initiale de pyrolyse du propane additionné de petites quantités d'oxygène.

Examinons maintenant l'allure des variations de la vitesse instantanée V de pyrolyse du propane au cours d'une expérience en présence de traces d'oxygène.

La pression partielle de l'oxygène diminue et tend vers zéro au cours de la réaction. Or nous avons vu qu'à de relativement fortes pressions d'oxygène, l'influence inhibitrice de l'oxygène moléculaire l'emporte sur son effet accélérateur, alors que c'est l'inverse qui se produit à de faibles pressions d'oxygène ; dans ce dernier cas, l'effet accélérateur global de l'oxygène moléculaire passe par un maximum en fonction de la pression d'oxygène (cf. fig. 40 A).

Par ailleurs, au cours de la réaction, il apparaît certainement des traces de produits d'oxydation du propane, dont certains (peroxydes et aldéhydes) sont très vraisemblablement des auto-accélérateurs de la réaction (branchement dégénéré des chaînes).

Enfin, certains des produits de décomposition du propane (propylène et éthylène) sont des auto-inhibiteurs de la réaction.

Par conséquent, au cours d'une expérience en présence de traces d'oxygène, divers facteurs tendent à donner à la réaction de décomposition du propane une allure auto-accélérée, tandis que d'autres facteurs tendent au contraire à lui donner une allure auto-inhibée. Selon les importances relatives de ces deux types d'effets opposés, la vitesse de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène doit, au cours d'une expérience :

- (a) soit augmenter tout d'abord, puis passer par un maximum et enfin décroître ;
- (b) soit diminuer constamment.

Selon les conditions expérimentales, nous avons effectivement observé tantôt l'allure (a), tantôt l'allure (b) lors de l'étude de la pyrolyse du propane additionné de traces d'oxygène (cf. fig. 12, 15 à 21, 26, 30, 33, 35).

Rappelons qu'au contraire, la pyrolyse du propane pur a toujours une allure auto-inhibée.

Essayons enfin de prévoir comment doit varier, au cours d'une expérience, la vitesse de pyrolyse du propane additionné de traces d'oxygène comparativement à la vitesse de pyrolyse du propane pur à même avancement (les concentrations des produits auto-inhibiteurs - propylène et éthylène - sont alors les mêmes dans les deux réactions).

Au cours d'une expérience, la vitesse de pyrolyse du propane additionné de traces d'oxygène doit évidemment devenir égale à celle de pyrolyse du propane pur à même avancement, dès que l'oxygène moléculaire et les produits auto-accélérateurs intermédiaires d'oxydation du propane sont pratiquement consommés. Mais, avant qu'il en soit ainsi, comment les vitesses relatives de ces deux réactions évoluent-elles ?

a) Si l'oxygène moléculaire a initialement un effet global accélérateur sur la décomposition du propane, la vitesse de la réaction doit tendre vers la vitesse de pyrolyse du propane pur (à même avancement) sans jamais devenir inférieure à cette dernière, ceci pour deux raisons :

- l'effet global de l'oxygène moléculaire demeure alors accélérateur, lorsque sa pression partielle diminue,
- les traces de certains produits intermédiaires d'oxydation du propane accélèrent très vraisemblablement sa décomposition.

C'est effectivement ce que nous avons toujours observé expérimentalement (cf. fig. 12, 15 à 19, 26).

b) Si l'oxygène moléculaire a initialement un effet global inhibiteur sur la décomposition du propane, on prévoit qu'intermédiairement, la vitesse de la réaction peut devenir nettement supérieure à celle de pyrolyse du propane pur (à même avancement), ceci pour deux raisons :

- l'effet accélérateur de l'oxygène moléculaire finit par l'emporter sur son influence inhibitrice, lorsque sa pression partielle devient suffisamment faible ;
- les traces de certains produits intermédiaires d'oxydation du propane accélèrent très vraisemblablement sa décomposition.

Effectivement, ce phénomène, a priori curieux, est clairement apparent dans certaines conditions expérimentales (cf. fig. 12, 21 et 30).

Remarque.

Nous avons vu que, dans certaines conditions, la pyrolyse du propane est très fortement accélérée, à ses débuts, par addition de traces d'oxygène et qu'alors celui-ci est consommé très rapidement. Il n'est donc pas exclu que, dans ces conditions, l'effet accélérateur observé en mesurant la vitesse $V_{1/2}$ (au lieu de la vitesse initiale réelle V_0) soit dû, non seulement à l'oxygène moléculaire, mais encore à des produits intermédiaires d'oxydation du propane.

* *

Nature des produits de décomposition du propane.

Si, comme nous le pensons, la pyrolyse du propane est une réaction en chaînes propagées par les mêmes processus qu'on soit ou non en présence de traces d'oxygène, il est évidemment normal que la composition des produits principaux de pyrolyse du propane ne soit pratiquement pas modifiée par la présence de traces d'oxygène, que celui-ci ait une influence globale accélératrice ou inhibitrice (cf. 3ème partie). Du point de vue analytique, la présence de traces d'oxygène introduit seulement une stoechiométrie secondaire (d'oxydation du propane), dont l'importance par rapport à la stoechiométrie principale (de décomposition du propane) dépend des conditions expérimentales.

* *

*

D'autres exemples de réactions dont la vitesse est modifiée par des traces d'oxygène sont examinés dans l'Appendice B.

A P P E N D I C E

A - EFFETS INHIBITEURS ET PROCESSUS MOLECULAIRE DANS LA PYROLYSE DU PROPANE

Pour HINSHELWOOD (²²), la décomposition thermique des hydrocarbures saturés (à partir de l'éthane) relèverait simultanément d'un mécanisme en chaînes et d'un mécanisme moléculaire. Cette hypothèse est basée sur des observations faites lors de l'étude de l'influence d'inhibiteurs, comme l'oxyde nitrique et le propylène, sur la pyrolyse de ces hydrocarbures. En effet, l'addition de quantités croissantes d'inhibiteur ne parviendrait pas à supprimer complètement la réaction : sa vitesse initiale tendrait vers une valeur limite non nulle, qui, de plus, serait indépendante de l'inhibiteur utilisé et caractéristique de l'hydrocarbure considéré. Pour HINSHELWOOD, cette vitesse initiale limite (en présence d'une concentration suffisante d'inhibiteur) représenterait la vitesse de la réaction purement moléculaire de décomposition.

Mais l'hypothèse d'HINSHELWOOD (dualisme de mécanisme), à l'encontre de laquelle divers arguments ont déjà été avancés (cf. par ex. 1, 3 bis), est incompatible, dans le cas du propane tout au moins, avec un fait expérimental mis clairement en évidence dans le présent travail (cf. 2ème partie) : dans certaines conditions (trois recouvertes de PbO), des traces d'oxygène permettent d'inhiber de façon pratiquement complète la pyrolyse du propane. Cette observation prouve, au contraire, que tout processus moléculaire est négligeable devant la réaction en chaînes de pyrolyse du propane. Cette conclusion nous paraît d'autant plus nette que le fait expérimental sur lequel elle est fondée, a été établi pour un système de composition simple (faible pression de propane pur additionné de traces d'inhibiteur) et ne résulte pas seulement d'observations manométriques, mais a été contrôlé par des analyses du mélange gazeux aux premiers instants de la réaction.

Cette contradiction, dans le cas du propane, entre l'hypothèse d'HINSHELWOOD et notre propre conclusion, nous a conduit à examiner à nouveau l'action inhibitrice de l'oxyde nitrique et celle du propylène sur la pyrolyse du propane.

1 - Inhibition par l'oxyde nitrique de la pyrolyse du propane

L'inhibition par NO de la pyrolyse du propane a déjà été étudiée expérimentalement par divers auteurs (cf. ¹ et ³_{bis}), en particulier par HINSHELWOOD et coll. (²³). Au cours d'une expérience en présence de NO (5 à 10 % environ), les courbes $\Delta P = f(\text{temps})$ présentent une période d'induction *, puis la vitesse $\frac{d(\Delta P)}{dt}$ augmente, passe par un maximum et, enfin, décroît. Une augmentation du rapport s/v ou le dépôt de KCl sur les parois du réacteur accroît l'effet inhibiteur de NO ; en particulier, la période d'induction augmente (elle peut atteindre plusieurs minutes).

Ces résultats expérimentaux sont analogues à ceux observés dans le présent travail à propos de la pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène, dans les conditions où celui-ci est fortement inhibiteur.

Nous ne pensons donc pas que les observations faites en présence de NO autorisent à conclure à la participation d'un processus moléculaire dans la pyrolyse du propane.

Notons toutefois que l'existence d'une période d'induction en présence de NO a seulement été établie à l'aide de la méthode manométrique et qu'il conviendrait de vérifier analytiquement que cette période d'induction correspond bien à une inhibition totale de la pyrolyse du propane et non à une réaction "parasite".

2 - Inhibition par le propylène de la pyrolyse du propane

RICE et POLLY (²⁴) signalent que la pyrolyse du propane peut être inhibée complètement par addition de propylène. Mais ces auteurs n'ont pas étudié systématiquement cette inhibition, car ils soupçonnaient la présence de traces d'oxygène dans l'hydrocarbure employé et leur montage expérimental n'était pas adapté à la mesure de vitesses initiales.

Aussi avons nous effectué quelques expériences de pyrolyse du propane additionné de petites quantités de propylène (moins de 20 % environ). Nos résultats confirment l'influence inhibitrice du propylène (fig. 41). La vitesse initiale décroît constamment lorsqu'on augmente la pression initiale de propylène ; elle devient certainement inférieure à 5 % de la vitesse initiale de pyrolyse du propane pur, lorsque la teneur initiale en propylène est de l'ordre de 20 %. Des analyses du système à faible avancement confirment ces observations manométriques.

* c'est-à-dire une période pendant laquelle on n'observe pratiquement pas de variation de pression.

Ces résultats, eux aussi, montrent que tout processus moléculaire est négligeable devant la réaction en chaînes de pyrolyse du propane.

Mais, contrairement à ce qui se produit avec l'oxygène ou l'oxyde nitrique, le mécanisme d'inhibition par le propylène ne paraît pas impliquer de processus hétérogènes ; en effet, la vitesse de pyrolyse du propane en présence de propylène n'est pratiquement pas affectée par l'étendue des parois (en pyrex ou en silice) du réacteur.

B - AUTRES EXEMPLES DE REACTIONS CINETIQUEMENT INFLUENCEES PAR DES TRACES D'OXYGENE

1 - Réactions de décomposition.

a) ENGEL, COMBE, LETORT et NICLAUSE (⁶₁₁) avaient déjà montré, en 1954-57, que des traces d'oxygène accélèrent la pyrolyse du propane dans certaines conditions, résultat confirmé dans le présent travail.

Il en est de même pour la décomposition thermique de diverses autres substances organiques M :

- butane n- (⁶₁₁, ²⁵₁₁), isobutane et néopentane (⁶₁₁) * ;
- acétaldéhyde (²¹₁₁, ²⁷₁₁), formaldéhyde (²⁸₁₁) et acétone (²⁹₁₁) ;
- divers composés halogénés (³⁰₁₁).

L'effet accélérateur de l'oxygène sur ces réactions a été interprété en supposant que l'oxygène fait apparaître de nouveaux processus d'initiation des chaînes, soit directement ($M + O_2 \longrightarrow$ radicaux libres), soit indirectement (branchement dégénéré des chaînes dû à des traces de produits intermédiaires d'oxydation) (⁶₁₁, ²¹₁₁).

Mais les considérations de NICLAUSE, COMBE et LETORT (²¹₁₁) conduisaient à penser qu'en outre de son rôle accélérateur, l'oxygène devait également avoir un rôle inhibiteur dans ces décompositions thermiques, l'effet global observé étant la résultante de ces deux phénomènes antagonistes. Ceci semblait indiquer que, dans les conditions expérimentales où les réactions précitées avaient été étudiées, l'influence accélétratrice de l'oxygène l'emportait sur son influence inhibitrice.

* Notons qu'en 1939 un brevet a été déposé, à propos de l'abaissement, par des traces d'oxygène, de la température de cracking d'hydrocarbures (²⁶₁₁).

Dans le présent travail, nous avons montré, pour la première fois, dans le cas particulier du propane, que, dans d'autres conditions expérimentales, l'effet inhibiteur de l'oxygène sur la pyrolyse d'une substance organique peut au contraire l'emporter sur son effet accélérateur. Ce résultat nouveau a pu être facilement mis en évidence ici en opérant en présence de parois relativement importantes, parce que celles-ci augmentent l'influence inhibitrice de l'oxygène sur la pyrolyse du propane.

Il serait intéressant d'effectuer une étude systématique analogue de l'effet de traces d'oxygène sur la pyrolyse de substances organiques autres que le propane. De telles recherches sont actuellement en cours d'exécution au laboratoire dans le cas d'autres hydrocarbures saturés.

b) Considérons maintenant une réaction de décomposition en chaînes d'une substance M, induite photochimiquement. Supposons que la réaction soit effectuée en présence de traces d'oxygène et à une température suffisamment basse pour que les processus thermiques d'initiation des chaînes :



aient des vitesses négligeables devant la vitesse du processus d'initiation photochimique :



Alors, comme l'a fait remarquer NICLAUSE (²¹), l'oxygène ne peut que consommer des radicaux libres (avec formation de produits d'oxydation), c'est-à-dire que, seul, l'effet inhibiteur de l'oxygène moléculaire sur la décomposition photochimique de M peut se manifester*. En utilisant des concentrations croissantes d'oxygène, la réaction doit tendre à se transformer en une oxydation photochimique.

MIGNOLET (³¹) a effectivement observé un effet inhibiteur momentané de petites quantités d'oxygène (accompagné d'une oxydation photochimique) sur la photolyse de l'acétaldéhyde à 35°C, tandis que LETORT et NICLAUSE (²⁷) ont montré que des traces d'oxygène accélèrent, au contraire, la pyrolyse de cet aldéhyde à plus haute température (150 - 550°C).

* Notons que si, à la température de l'expérience, un produit intermédiaire d'oxydation de M donne naissance à des radicaux libres, l'addition d'oxygène doit avoir un effet global complexe sur la réaction de décomposition photochimique de M, celle-ci étant inhibée par l'oxygène moléculaire, mais accélérée par un produit intermédiaire d'oxydation de M.

2 - Réactions de polymérisation.

Le rôle cinétique double (accélérateur et inhibiteur) de traces d'oxygène se retrouve dans des réactions en chaînes de polymérisation de substances organiques M.

a) L'effet accélérateur de traces d'oxygène prédomine dans les conditions expérimentales où l'on a étudié la polymérisation thermique de l'éthylène gazeux (³²_") et du méthacrylate de méthyle, du chlorure de vinyle, de l'acétate de vinyle, ... en phase liquide (³³_").

Il est vraisemblable qu'ici encore, cet effet accélérateur est dû à ce que l'oxygène donne naissance à de nouveaux radicaux libres initiateurs, soit directement ($M + O_2 \longrightarrow$ radicaux libres), soit indirectement (branchement dégénéré causé par des traces de produits oxygénés, peroxydes par ex.) (²¹_", ³³_").

b) Au contraire, l'effet inhibiteur de traces d'oxygène prédomine dans la polymérisation photochimique (ou induite) de diverses substances organiques (acétate de vinyle, acide acrylique et ses esters, styrène, ...), du moins en début de réaction, ce qui indique que, dans ces conditions, le rôle essentiel de l'oxygène est de consommer des radicaux libres dans des processus d'oxydation de M*, qui, concurrencent la propagation de la chaîne de polymérisation de M (²¹_", ³³_"). * *

3 - Réactions de chloration.

Le rôle cinétique double (accélérateur et inhibiteur) de traces d'oxygène s'observe également dans des réactions de chloration.

L'effet accélérateur de l'oxygène prédomine dans la chloration thermique de l'éthylène à haute température (³⁵_") ; au contraire, la chloration - thermique (³⁶_") ou photochimique (³⁴_") - de l'éthylène à basse température est fortement inhibée par des traces d'oxygène.

* oxydation proprement dite du monomère M ou copolymérisation du monomère M avec O₂ (cf. ²¹_").

* Il arrive qu'après addition de traces d'oxygène, la polymérisation photochimique (ou induite) de M, inhibée par l'oxygène moléculaire en début de réaction, soit, au contraire, accélérée ensuite par un produit d'oxydation de M.

Enfin, la chloration photochimique de H_2 , CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 et C_2Cl_4 est aussi fortement inhibée par des traces d'oxygène (³⁴).₁₁

Remarque

D'autres substances que l'oxygène jouent également un double rôle (accélérateur et inhibiteur) dans diverses réactions. C'est ainsi, par exemple, que des traces d'iode accélèrent de nombreuses réactions à haute température, tandis qu'elles inhibent ces mêmes réactions à basse température (3 ₁₁ bis).

C O N C L U S I O N S

1 - Contrairement à l'opinion de VOEVODSKY (1959), nous pensons que la pyrolyse du propane pur, vers 550 - 600°C, est une réaction purement homogène (du moins dans des réacteurs en silice, en pyrex et en pyrex traité à HF ou recouvert de KCl ou de PbO). En effet, nous n'avons pas retrouvé les effets de parois signalés par VOEVODSKY. Le désaccord entre les résultats de cet auteur et les nôtres pourrait s'expliquer par la présence de traces d'oxygène dans les expériences de VOEVODSKY.

Nous avons montré par ailleurs que, dans certaines conditions (parois recouvertes de PbO) des traces d'oxygène permettent d'inhiber de façon pratiquement complète la pyrolyse du propane. Ceci prouve que, dans cette réaction, tout processus moléculaire de décomposition est négligeable devant le mécanisme en chaînes. Cette conclusion paraît compatible avec les faits observés lors de l'étude expérimentale de l'influence inhibitrice de l'oxyde nitrique ou du propylène sur la décomposition thermique du propane.

Nous pensons donc que la pyrolyse du propane pur s'effectue, de façon pratiquement exclusive, selon un mécanisme en chaînes, dont tous les processus sont homogènes.*

2 - L'oxygène moléculaire joue un double rôle dans la pyrolyse du propane additionné de traces d'oxygène :

- a) un rôle accélérateur, qui semble dû à l'apparition d'un nouveau processus homogène d'initiation ;

* L'éventualité d'une initiation et d'une rupture des chaînes, toutes deux hétérogènes, paraît peu probable, car il faudrait alors que les divers traitements de parois envisagés modifient, dans un même rapport, les vitesses de ces deux processus.

b) un rôle inhibiteur, qui paraît tenir au fait que l'oxygène donne naissance à une réaction en chaînes d'oxydation du propane, qui concurance la réaction en chaînes de décomposition de cet hydrocarbure ; ce rôle inhibiteur de l'oxygène est accentué par la présence de parois, parce que celles-ci font apparaître des processus hétérogènes de rupture des chaînes (disparition de radicaux oxygénés aux parois).

Par ailleurs, il apparaît au cours de la réaction en présence d'oxygène des traces de produits accélérateurs (certains produits intermédiaires d'oxydation du propane).

Sur ces bases, on peut expliquer, qualitativement tout au moins, l'influence observée des différents facteurs sur la vitesse de pyrolyse du propane additionné de petites quantités d'oxygène. On comprend, en particulier que, selon les conditions expérimentales (étendue, nature et état des parois, pressions initiales d'oxygène et de propane, avancement de la réaction), la vitesse de décomposition du propane soit tantôt supérieure (phénomène déjà signalé par ENGEL, COMBE, LETORT et NICLAUSE en 1954-57), tantôt inférieure à celle de pyrolyse du propane pur (à même avancement). On explique aussi que l'oxygène soit consommé plus lentement dans un réacteur de rapport s/v élevé que dans un réacteur de faible rapport s/v .

Par ailleurs, si, comme nous le pensons, la pyrolyse du propane est une réaction en chaînes propagées par les mêmes processus qu'on soit ou non en présence de traces d'oxygène, il est évidemment normal que la composition des produits principaux de pyrolyse du propane ne soit pratiquement pas modifiée par la présence de traces d'oxygène, que celui-ci ait une influence globale accélératrice ou inhibitrice.

Il avait déjà été signalé par divers auteurs que des traces d'oxygène accélèrent certaines réactions, tandis qu'elles inhibent d'autres réactions. Mais nous avons montré, pour la première fois, dans le cas particulier du propane, que, selon les conditions expérimentales, l'effet inhibiteur de l'oxygène sur la pyrolyse d'une substance organique peut l'emporter ou non sur son effet accélérateur.

Le présent travail suggère de nombreuses expériences nouvelles, dont certaines sont déjà en cours d'exécution au laboratoire.

A N N E X E

METHODES EXPERIMENTALES

Dans ce travail, la pyrolyse du propane est étudiée à l'aide d'un montage statique à volume constant.

Nous décrivons successivement :

- . les appareils de pyrolyse et de mesure,
- . les techniques d'analyse,
- . les substances utilisées,
- . les divers modes de traitement des parois des réacteurs.

A - ENSEMBLE DE PYROLYSE ET DE MESURE (fig. 42)

Cet ensemble comprend le réacteur et son four, des manomètres, une installation de vide et un système d'introduction du propane, pur ou additionné de traces d'oxygène.

1) Réacteur et remplissages .

Le réacteur est constitué par un ballon sphérique de 250 cc en silice ou en pyrex ; il est muni d'un "doigt de gant" permettant de loger la soudure chaude d'un thermocouple chromel-alumel, qui permet de déterminer la température du gaz réagissant au centre du réacteur (en mesurant la f. e. m. du thermocouple à l'aide d'un potentiomètre E. S. P. M. MECI).

Les remplissages destinés à accroître la valeur du rapport s/v du réacteur, sont le plus souvent constitués, soit par des tubes de silice ou de pyrex de 4 cm de long et de diamètres extérieur et intérieur de 3 et 1 mm, soit par des baguettes de pyrex de 4 cm de long et 4 mm de diamètre. Les extrémités de chacun de ces tubes et de ces baguettes sont refondues au chalumeau. Nous avons aussi utilisé de la laine de verre et de la laine de silice pure pour obtenir des réacteurs de très fort rapport s/v .

2) Le four .

Il est constitué par une résistance électrique de 20 ohms environ, enroulée sur un cylindre en réfractaire. Le réacteur est placé à l'intérieur d'un manchon en fonte, qui est lui-même disposé à l'intérieur du cylindre en réfractaire.

La température du four est maintenue constante à l'aide d'un pyromètre-potentiomètre régulateur MECI.

3) Manomètres .

Au cours d'une expérience de pyrolyse, l'augmentation de pression à l'intérieur du réacteur est déterminée à l'aide d'un manomètre différentiel en U (M' sur la figure 42), dont le liquide est du mercure ou du phtalate de butyle, selon le domaine de température et de pression exploré. Avec un tel manomètre différentiel, le "volume mort" * du réacteur demeure constant (inférieur à 2 % du volume du réacteur sans remplissage) lorsque la pression initiale varie.

Un second manomètre différentiel M_1 (à phtalate de butyle) permet de connaître la faible pression initiale d'oxygène éventuellement introduit dans le réacteur.

Un manomètre absolu M (à mercure) sert à déterminer la pression initiale de propane ou de propane oxygéné admis dans le réacteur.

4) Installation de vide .

Elle comprend :

- une pompe à diffusion de vapeur de mercure, montée en série avec une pompe à palettes ;
- une jauge de Mac Leod, graduée de 10^{-3} à 10^{-5} mm Hg.

Après évacuation, la pression dans l'appareil est généralement inférieure à 10^{-5} mm Hg.

5) Introduction des gaz dans le réacteur .

Le propane pur est stocké dans un ballon R_2 de 12 litres (un système de pièges permet éventuellement de distiller au préalable le propane) ; l'oxygène est stocké dans un ballon R_3 .

* c'est-à-dire le volume de canalisation comprise entre le niveau supérieur du liquide manométrique, les robinets B et D et le four.

Le mélange du propane et de traces d'oxygène peut être réalisé soit avant son introduction dans le réacteur (utilisation de mélange préfabriqués), soit dans le réacteur lui-même, en introduisant l'oxygène, puis le propane pur.

a) Mélanges préfabriqués.

On introduit successivement dans un ballon R_1 , l'oxygène puis le propane. Le mélange est assuré par une pompe de circulation à piston magnétique (enrobé dans du pyrex) commandé à l'extérieur du cylindre (en pyrex) par un aimant entraîné par un moteur. Avec ce montage, nous avons réalisé quatre mélanges propane-oxygène titrant respectivement 0,25 - 0,5 - 1 et 1,5 % d'oxygène.

Mais la préparation de tels mélanges est longue et leur stockage requiert un appareillage volumineux. Aussi avons nous souvent employé la seconde méthode, plus rapide et plus souple, décrite ci-dessous.

b) Mélanges fabriqués "in situ".

On introduit, en premier lieu, l'oxygène, sous une pression déterminée, dans le réacteur préalablement évacué* ; le mélange de ce gaz avec le propane s'effectue ensuite lors de l'introduction du propane dans le réacteur.

Nous avons vérifié que cette seconde manière de procéder donnait des résultats reproductibles et pratiquement identiques à ceux obtenus en introduisant le mélange propane-oxygène dans le réacteur.

6) Conduite d'une expérience de pyrolyse.

Remarque préliminaire : Pour pouvoir évacuer le réacteur à une pression inférieure à $(10)^{-5}$ mm Hg avant chaque expérience de pyrolyse, il convient que le circuit de pompage soit isolé des manomètres à phtalate de butyle (tension de vapeur réelle du phtalate de butyle à 20°C : 10^{-3} mm Hg

1er cas : Pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène, le mélange réactif étant réalisé dans le réacteur même.

* vers 550°C, l'oxygène n'est pratiquement pas adsorbé sur des parois en pyrex ou en silice, traitées ou non (¹⁴).

Les robinets A, B, C, D, F et G étant ouverts, E, E', E'', E''' fermés, on évacue tout d'abord l'appareil à une pression de l'ordre de 10^{-3} mm Hg. On ferme les robinets C, F et G ; la pression dans le réacteur devient bientôt inférieure à 10^{-5} mm Hg. On ferme ensuite les robinets A et B et on admet une faible pression d'oxygène dans le volume délimité par les robinets A, E, E', E'', E''', F et B, on ouvre les robinets F, B et C, que l'on referme presque aussitôt dans l'ordre inverse ; on lit la pression initiale d'oxygène introduite dans le réacteur sur le manomètre M_1 , puis on évacue les canalisations comprises entre les robinets E, E', E'', E''', F et B à une pression inférieure à 10^{-5} mm Hg en ouvrant le robinet A.

On procède alors à l'introduction du propane ou selon la méthode décrite ci-dessous, après "évacuation du réacteur à une pression inférieure à 10^{-5} mm Hg".

2ème cas : Pyrolyse du propane pur ou d'un mélange préfabriqué de propane et de traces d'oxygène.

Seuls les manomètres M et M' sont utilisés, le manomètre M_1 étant mis hors circuit (le robinet F demeure fermé).

Les robinets A, B, C et D étant ouverts, E, E', E'', E''' fermés, on évacue d'abord l'appareil à une pression de l'ordre de 10^{-3} mm Hg, puis on ferme le robinet C et l'on évacue le réacteur à une pression inférieure à 10^{-5} mm Hg. On ferme les robinets A et B, on ouvre E''' et on introduit une certaine pression de propane (ou de propane oxygéné) dans le ballon r et le volume délimité par les robinets A, E, E', E'', F et B*. On ouvre rapidement les robinets B et C (instant θ_1), on referme B (instant θ_2), puis on ferme le robinet D (instant θ_3) et l'on commence à suivre au manomètre différentiel M' l'augmentation de pression ΔP en fonction du temps t, en prenant l'instant θ_3 comme origine des temps ($t = 0$). La pression initiale de propane (ou de propane oxygéné) introduite dans le réacteur est lue sur le manomètre M après les opérations d'introduction.

* * *

* Le ballon r et le robinet E''' sont utiles pour les raisons suivantes :

- En augmentant notablement le volume compris entre les robinets A, E, E', E'', F et B, le ballon r permet d'introduire une quantité de propane suffisante pour alimenter ensuite le réacteur R et le ballon R'.
- Par ailleurs, lorsque le propane (ou le propane oxygéné) a été introduit dans le réacteur, on ferme le robinet E''' et le ballon r est mis hors circuit : on peut alors en ouvrant le robinet A, évacuer rapidement le petit volume de canalisation délimité par les robinets E, E', E'', E''', F et B et procéder à une prise d'échantillon du système dans les tout premiers instants de la réaction.
- Enfin le propane (ou le propane oxygéné) restant dans le ballon r, peut être ré-utilisé dans des expériences ultérieures.

Comme on cherche à atteindre la vitesse initiale de décomposition du propane, il y a intérêt à réduire, autant que possible, les durées $\theta_2 - \theta_1$ et $\theta_3 - \theta_2$ et, par suite, la durée totale $\theta_3 - \theta_1$, qui s'écoule entre l'instant θ_1 où l'on commence à introduire le propane dans le réacteur et le moment θ_3 ($t = 0$) où le manomètre différentiel est mis en service et permet de suivre l'augmentation de pression ΔP en fonction du temps t .

Mais on ne peut pratiquement pas descendre en-dessous de certaines valeurs pour ces durées $\theta_2 - \theta_1$ et $\theta_3 - \theta_2$. En effet, la manipulation des robinets demande un certain temps. De plus, l'équilibre de pression lors de l'introduction du propane dans le réacteur vide et l'équilibre de température entre le gaz réactif introduit et le réacteur ne sont pas instantanés. Les durées minima nécessaires pour que ces équilibres soient pratiquement réalisés ont été déterminées empiriquement à l'aide d'un gaz inerte ; elles sont en particulier d'autant plus grandes que la pression du gaz introduit est plus forte. Il y a donc intérêt à travailler à relativement basse pression de propane.

Compte tenu de ces déterminations auxiliaires (à l'aide de gaz inerte) et pour éliminer au maximum les causes d'irreproductibilité des expériences, les durées $\theta_2 - \theta_1$ et $\theta_3 - \theta_2$ ont été standardisées.

A des pressions initiales de propane inférieures ou égales à 100 mm Hg environ - ce qui était généralement le cas dans nos expériences - les durées adoptées étaient :

$$\left. \begin{array}{l} \theta_2 - \theta_1 = 2 \text{ sec.} \\ \theta_3 - \theta_2 = 5 \text{ sec.} \end{array} \right\} \text{ soit : } \theta_3 - \theta_1 = 7 \text{ sec.}$$

Aux températures explorées dans ce travail, la décomposition du propane (pur ou en présence de traces d'oxygène) est certainement négligeable pendant les 2 secondes d'introduction des gaz dans le réacteur (durée $\theta_2 - \theta_1$), car, d'une part cette durée est très courte et, d'autre part, pendant celle-ci, la pression du propane froid introduit passe progressivement de la valeur 0 à la pression initiale désirée et sa température augmente progressivement.

Pendant les 5 secondes suivantes (durée $\theta_3 - \theta_2$), la réaction est évidemment plus sensible que pendant les 2 secondes d'introduction des gaz. Elle s'effectue même notablement dans les conditions où la pyrolyse du propane est fortement accélérée par des traces d'oxygène, car, alors, la vitesse de la réaction est très grande pendant les tout premiers instants ; dans ce cas, les tout premiers avancements réactionnels échappent aux mesures manométriques, puisque ce n'est qu'à partir de l'instant θ_3 ($t = 0$) auquel on ferme le robinet D, que le manomètre différentiel est mis en service et permet de suivre l'augmentation de pression ΔP en fonction du temps t .

Remarque .

Dans l'étude de la pyrolyse du propane pur, nous avons également effectué des expériences à des pressions initiales de propane nettement supérieures à 100 mm Hg (cf. 1ère partie, § III). A ces pressions relativement fortes, il a été nécessaire de prolonger la durée totale $\theta_3 - \theta_1$, qui, de 7 secondes en-dessous de 100 mm Hg, a dû être portée à 15 secondes pour des pressions initiales de l'ordre de 300 mm Hg. Mais, aux températures de ces expériences, la pyrolyse du propane pur était peu importante pendant ces 15 secondes qui précédaient le début des mesures manométriques.

B - TECHNIQUES ANALYTIQUES .

Deux techniques d'analyse par chromatographie gazeuse ont été utilisées dans ce travail. La méthode de JANAK a été adoptée pour sa simplicité et sa rapidité, lorsqu'on disposait d'une quantité relativement importante d'échantillon à analyser. Mais, dans le cas de la pyrolyse de faibles pressions initiales de propane avec ou sans traces d'oxygène, les analyses ont été effectuées sur des appareils commerciaux plus sensibles que l'appareil de JANAK. Nous décrirons brièvement chacun de ces deux types d'analyse.

I - APPAREIL DE JANAK .

1) Description sommaire (fig. 43). Cet appareil se compose essentiellement des éléments suivants :

- un générateur de gaz porteur,
- une soupape à mercure permettant de régler la pression du gaz porteur dans l'appareil,
- une colonne de desséchant,
- un débit-mètre,
- un système d'introduction de l'échantillon à analyser,
- une ou plusieurs colonnes de chromatographie avec un système de commutation de ces colonnes,
- un détecteur : absorbeur à potasse et azotomètre.

Source de gaz porteur. On utilise de l'anhydride carbonique provenant soit de bouteilles de CO_2 comprimé "Spécial pour chromatographie" soit de la sublimation de carboglace préalablement concassée, puis purgée de l'air atmosphérique, sous vide.

Remarque : tout l'appareil est conçu pour pouvoir être totalement évacué de son atmosphère, colonnes et détecteur exceptés.

Adsorbants et colonnes utilisés L'analyse des fractions légères (H_2 et CH_4) se fait sur une colonne de charbon actif (CECA) de granulométrie déterminée (150 à 300 μ) et soigneusement lavé puis dépoussiéré.

Les fractions plus lourdes (C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 et C_3H_6) sont séparées sur une colonne de gel de silice imprégné de 7 % en poids de tritolylphosphate (solvant : dichloréthylène) *

Chacune de ces deux colonnes (charbon actif et gel de silice imprégné) mesure 1 mètre de longueur et a un diamètre intérieur de 6 mm.

Absorbeur à potasse et azotomètre Le gaz porteur se dissout sélectivement dans la potasse et l'on mesure, sous la pression atmosphérique, le volume des gaz élués des colonnes.

L'azotomètre est constitué par un tube bien calibré de section Q , 128 cm^2 et de 50 cm de longueur.

2) Conduite d'une analyse L'appareil est utilisé exclusivement pour l'analyse des produits de décomposition du propane pur.

L'échantillon à analyser est recueilli sous une pression lue au manomètre à mercure dans une ampoule A de forme spéciale, munie d'un "by-pass" (fig. 43). Cette ampoule est branchée en série sur le cricuit de gaz porteur, à l'entrée des colonnes.

L'air introduit dans l'appareil lors de cette mise en place est purgé par l'intermédiaire du "by-pass". La purge étant terminée, on règle le débit du gaz porteur à une valeur voisine de 25 cc/mn et on introduit l'échantillon à analyser successivement sur la colonne de silice imprégnée, puis sur la colonne de charbon actif. On détecte alors séparément les produits sortant de la colonne de charbon actif, i. e. H_2 et CH_4 , puis les produits sortant de la colonne de silice, i. e. C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 . (Fig. 44)

II - CHROMATOGRAPHES COMMERCIAUX

1) Remarques préliminaires sur les conditions d'utilisation de ces appareils

Les appareils commerciaux dont nous disposons, sont munis de détecteurs à cellules de conductivité thermique et enregistrent les variations, en fonction du temps, de la conductivité thermique du mélange gaz porteur - gaz élué.

Nous remercions vivement MM. ZWILLING et LEFORT de la société S. N. P. A., qui nous ont aimablement fourni les renseignements concernant ce remplissage.

Ce type de détecteur est d'autant plus sensible que la différence entre les conductivités thermiques du gaz porteur et du gaz élué est plus grande. Par conséquent, lorsque l'on veut détecter des traces de O_2 , CO , CO_2 et de faibles quantités de CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 on utilise un gaz porteur dont la conductivité thermique est nettement supérieure à celles de ces substances : H_2 ou He par exemple suivant le type d'appareil. Par contre l'analyse de l'hydrogène présent dans l'échantillon, n'est possible qu'en éluant les colonnes à l'aide d'un gaz porteur de faible conductivité : CO_2 par exemple.

Dans les conditions définies ci-dessus, on peut admettre que la conductivité thermique du mélange gaz porteur - gaz élué est proportionnelle à la concentration du gaz élué dans le gaz porteur. La courbe enregistrée représente alors les variations de la concentration du gaz élué dans le gaz porteur en fonction du temps et présente la forme d'un "pic" ; une intégration graphique simple de la fonction donne théoriquement la quantité totale de gaz élué sorti de la colonne. En pratique, l'analyse quantitative d'un mélange se fait en étalonnant l'appareil pour chacun des constituants : on construit sur un graphique les variations de la hauteur de pic en fonction de la pression partielle de chaque constituant du mélange pris isolément dans les conditions de l'analyse. L'expérience montre que cette courbe d'étalonnage est très exactement une droite passant par l'origine des axes,

2) Choix d'un mode opératoire .

Afin de pouvoir isoler et doser tous les constituants d'un échantillon, il faut disposer de deux colonnes distinctes, comme dans la méthode de JANAK, et changer de gaz porteur en cours d'analyse. Pour des raisons de rapidité et de commodité, nous avons utilisé simultanément deux appareils commerciaux.

a) Un chromatographe PERKIN-ELMER du type 154-C, pourvu d'un détecteur comportant deux thermistances "non protégées".

Cet appareil est bien adapté à la recherche de traces, si l'on prend les précautions suivantes :

- les alimentations en courant alternatif (chauffage des colonnes, enregistreur) doivent être stabilisées par un régulateur de tension (type Réguvolt par exemple) ;
- le circuit d'alimentation du pont de mesure de conductivité doit être modifié ;
- l'enceinte renfermant les colonnes et les thermistances doit être chauffée à intensité constante ; la température des colonnes est alors maintenue rigoureusement constante par suite de l'équilibre thermique entre l'appareil et la salle thermostatée ;
- enfin, il est essentiel que les opérations d'introduction de l'échantillon à analyser dans le circuit de gaz porteur soient standardisées (cf. § 3 "conduite d'une analyse").

Cet appareil est utilisé exclusivement pour doser H_2 , O_2 , CO et les analyses s'effectuent dans les conditions suivantes.

- Analyse de H_2 (pyrolyse du propane pur)

Gaz porteur :	CO_2
Colonne :	Charbon actif C.E.C.A., 2 m de longueur
Température de colonne :	$32^\circ C$
Surpression à l'entrée de colonne :	$0,21 \text{ kg/cm}^2$
Temps de rétention de l'hydrogène :	86 secondes

- Recherche de O_2 et CO (pyrolyse de propane en présence de O_2 ; l'hydrogène n'a pas été systématiquement analysé dans ce cas).

Gaz porteur :	He
Colonne :	Charbon actif C.E.C.A., 2 m de longueur
Température de colonne :	$23^\circ C$
Surpression à l'entrée de colonne :	$0,35 \text{ kg/cm}^2$
Temps de rétention :	H_2 : 196 secondes O_2 : 266 " CO : 370 "

b) Un chromatographe M. T. 60, type UGINE, pourvu d'un détecteur à quatre thermistances "protégées".

Nous l'utilisons pour doser CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_3H_8 et C_3H_6 dans les conditions suivantes.

Gaz porteur :	H_2
Colonne :	Gél de silice imprégné de Tritolylphosphate, 2 m de longueur,
Température de colonne :	$46^\circ C$
Surpression à l'entrée de la colonne :	$1,5 \text{ kg/cm}^2$
Temps de rétention des composés :	CH_4 : 110 secondes CO_2 : 180 " C_2H_4 : 230 " C_3H_8 : 340 " C_3H_6 : 635 "

3) Conduite d'une analyse .

Deux échantillons de même composition sont prélevés dans deux ampoules distinctes de forme décrite au § I précédent. Le volume de chaque échantillon ramené aux conditions normales de température et de pression est compris entre 0,08 et 0,1 cm³.

L'une des ampoules est montée sur l'appareil UGINE, à l'entrée des colonnes, en série avec le circuit de gaz porteur*. On purge l'air contenu dans le by-pass de l'ampoule puis on envoie le mélange gazeux sur les colonnes, comme indiqué au § I. La figure 45 représente un exemple de chromatogramme obtenu avec cet appareil.

La deuxième ampoule est montée sur l'appareil PERKIN-ELMER en vue de l'analyse de H₂ ou de O₂ et CO, suivant le cas.

Dans tous les cas, les opérations d'envoi de l'échantillon sur les colonnes du chromatographe perturbent très sensiblement le débit de gaz porteur et l'on enregistre un pic "d'introduction" d'autant plus important que la pression de l'échantillon dans l'ampoule est plus faible et que la sensibilité du détecteur est plus grande. Ce pic d'introduction" est particulièrement gênant lors de l'analyse des traces d'oxygène, car il masque le pic dû à l'arrivée du gaz sur le détecteur.

On atténue l'importance de ce "pic d'introduction" en opérant de la manière suivante, L'ampoule contenant l'échantillon étant montée sur l'appareil, on purge l'air du by-pass ; on introduit ensuite une petite quantité de gaz porteur dans l'ampoule en ouvrant puis refermant le robinet qui se trouve en amont du circuit de gaz porteur. On attend que la perturbation du débit de gaz porteur provoquée par cette manoeuvre s'estompe et on introduit alors l'échantillon dans le circuit du gaz porteur.

Si l'on opère toujours de la même manière, en ayant soin de chronométrer le temps de mélange du gaz porteur et de l'échantillon avant l'introduction (2 mn par exemple dans notre cas), les hauteurs de pic sont mesurables et reproductibles. L'analyse de traces d'oxygène n'est guère possible que si l'on prend toutes ces précautions au moment de l'introduction de l'échantillon gazeux.

C - SUBSTANCES UTILISEES .

Le propane que nous avons pyrolysé est un produit vendu par la "PHILLIPS PETROLEUM COMPANY". Sa pureté est de 99,9 moles % ("Research Grade"), l'impureté la plus probable étant l'éthane.

Nous avons vérifié que ce produit était cinétiquement pur en réalisant des distillations entre - 80 et - 180°C et en nous assurant que le distillat avait des propriétés cinétiques identiques à celles de l'échantillon non distillé.

* L'appareil commercial a été modifié à cet effet par M. DZIERZYNSKI, Chimiste-Adjoint au C.N.R.S.

Nous avons enfin effectué une recherche de traces d'impuretés par chromatographie gazeuse (appareil PERKIN-ELMER) et nous n'avons pas trouvé d'éthane.

Ce propane peut donc être considéré comme pratiquement pur.

L'oxygène utilisé est un produit commercial distribué par la Société "L'Air liquide".

L'impureté la plus probable, qui est l'azote, ne dépasse pas 20 p.p.m.

D- TRAITEMENTS DES PAROIS DES REACTEURS .

Les modes opératoires adoptés pour traiter les parois de réacteurs peuvent influencer beaucoup sur la nature de l'effet provoqué (accélérateur ou inhibiteur).

Nous donnons ci-après le détail des opérations effectuées lors des divers traitements cités dans ce travail.

1) Traitement à l'acide fluorhydrique .

Nous avons rincé le réacteur à l'aide d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 40 %, puis nous avons ajouté de l'acide sulfurique concentré, pur.

Après traitement, le réacteur a été rincé abondamment à l'eau distillée.

2) Traitement au mélange sulfo-chromique .

On laisse séjourner quelques heures un mélange sulfo-chromique dans le réacteur. On agite fortement, on vide et on rince trente à quarante fois à l'eau distillée.

On sèche à l'étuve à 120°C.

3) Traitement à KCl .

On prépare une solution normale de KCl. On lave le réacteur à l'aide de cette solution en agitant fortement. On vide le réacteur de la solution de KCl et l'on porte à l'étuve à 120°C.

4) Traitement à PbO

On lave le réacteur à l'aide d'une solution normale de nitrate de plomb. On agite, on vide le réacteur de cette solution et on le porte à l'étuve à 120°C. Quand les parois du réacteur sont sèches, on procède à la mise en place du réacteur dans le four de pyrolyse, vers 550°C ; on observe alors un dégagement de vapeurs nitreuses lorsqu'on vide le réacteur de son atmosphère.

Il convient d'attendre 3 ou 4 jours avant de procéder aux premières mesures de vitesse de pyrolyse.

REFERENCES

- (¹_{||}) STEACIE (E. W. R.).
"Atomic and Free Radical Reactions".
Reinhold Publ. Corp., 2ème édition (1954).
- (²_{||}) JACH (J.) et HINSHELWOOD (C. N.).
Proc Roy Soc., A 229, 143 (1955).
- (³_{||}) VOEVODSKY (V. V.).
Trans. Far. Soc., 55, 65 (1959).
- (^{3 bis}_{||}) SEMENOV (N. N.).
"Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity", trad. par
BRADLEY - Pergamon Press, New-York (1958-59).
- (⁴_{||}) RICE (F. O.) et HERZFELD (K. F.).
J. Phys. and Coll. Chem., 55, 975 (1951).
- (⁵_{||}) BOGOYAVLENSKAYA (M. L.) et KOVALSKY (A. A.).
Zhur. Fiz. Khim., 20, 1325 (1946).
- (⁶_{||}) ENGEL (J.), COMBE (A.), LETORT (M.) et NICLAUSE (M.).
Bull. Soc. Chim. Fr., 1202 (1954) ; Rev. Inst. Fr. Pétrole,
12, 627 (1957).
- (^{6 bis}_{||}) ENGEL (J.) - Thèse d'Ingénieur-Docteur, Nancy (1955).
ENGEL (J.), COMBE (A.), LETORT (M.) et NICLAUSE (M.).
Comptes Rendus Acad. Sc., Paris, 244, 453 (1957).
- (⁷_{||}) MARTIN (R.).
Communication Soc. Chim. de France, Paris (12 Mai 1961) ;
Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, 1262.
- MARTIN (R.), NICLAUSE (M.) et DZIERZYNSKI (M.).
Comptes Rendus Acad. Sc., Paris, 254, 1786 (1962).
- (⁸_{||}) STEACIE (E. W. R.) et PUDDINGTON (I. E.).
Can. J. Research, B 16, 411 (1938).

- (⁹_") STUBBS (F. J.), INGOLD (K. U.), SPALL (B. C.), DANBY (C. J.) et HINSHELWOOD (C. N.).
Proc. Roy. Soc., A 214, 20 (1952).
- (¹⁰_") JOST (W.).
"Explosions - und Verbrennungsvorgänge in Gasen" - Springer, Berlin (1939).
LEWIS (B.) et Von ELBE (G.).
"Combustion, Flames and Explosions of Gases".
Acad. Press, New-York 1ère édition (1951) ; 2ème édition (1961).
- (^{10 bis}_") EGERTON (A.), MINKOFF (G. J.) et SALOOJA (K. C.).
Combustion and Flame, 1, 25 (1957).
WARREN (D. R.).
Trans. Far. Soc., 53, 199 (1957).
- (¹¹_") POLTORAK (V. A.).
Thèse - Université de Moscou (1953).
- (¹²_") VOEVODSKY (V. V.).
Thèse - Institut de Chimie physique, Moscou (1954).
- (¹³_") LETORT (M.).
J. de Chimie phys., 34, 206 (1937).
- (¹⁴_") PRETTRE (M.).
J. de Chimie phys., 33, 189 (1936).
- (¹⁵_") MARI (R.), LETORT (M.), NICLAUSE (M.) et DZIERZYNSKI (M.).
Bull. Soc. Chim., 1960, 215 ; Comptes Rendus Acad. Sc., Paris, 252, 3241 (1961) ; J. de Chimie Phys., 59-596 (1962).
- (¹⁶_") KARMILOVA (L. V.), ENIKOLOPYAN (N. S.) et NALBANDIAN (A. B.).
J. de Chimie phys. (U. R. S. S.), 35, 1046 (1961).
- (¹⁷_") WOJCIECHOWSKI (B. W.) et LAIDLER (K. J.).
Can. J. Chemistry, 38, 1027 (1960).
- (¹⁸_") POLTORAK (V. A.) et VOEVODSKY (V. V.).
Zhur. Fiz. Khim. 35, 176 (1961)
- (¹⁹_") PURNELL (J. H.) et QUINN (C. P.).
J. Chem. Soc., P. 4128 (1961).

- (²⁰) NICLAUSE (M.).
2ème Thèse de Doctorat, Nancy (1953) ;
Rev. Inst. Fr. Pétrole, 9, 327 et 419 (1954).
- (²¹) NICLAUSE (M.), COMBE (A.) et LETORT (M.).
J. de Chimie phys., 49, 605 (1952).
NICLAUSE (M.).
1ère Thèse de Doctorat, Nancy (1953) ; Public. Sci. et Techn.
du Ministère de l'Air n° 292 (1954).
NICLAUSE (M.).
Ind. Chim. Belge, 23, 1197 (1958).
- (²²) HINSHELWOOD (C. N.) et STUBBS (F. J.).
Proc. Roy. Soc., A 200, 458 (1949) ; Disc. Faraday Soc., n° 10,
129 (1951).
- (²³) INGOLD (K. U.), STUBBS (F. J.) et HINSHELWOOD (C. N.).
Proc. Roy. Soc., A 200, 458 (1950).
STUBBS (F. J.) et HINSHELWOOD (C. N.).
Proc. Roy. Soc., A 200 458, (1950).
- (²⁴) RICE (F. O.) et POLLY (O. L.)
J. Chem. Phys., 6, 273 (1938).
- (²⁵) RICE (F. O.) et POLLY (O. L.).
Trans. Far. Soc., 35, 850 (1939).
MAIZUS (Z. K.), MARKOVICH (V. G.) et NEIMAN (M. B.).
Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R., 66, 1121 (1949) ; Chem. Abstr.,
43, 7309 (1949).
APPLEBY (W. G.), AVERY (W. H.), MEERBOTT (W. K.) et SARTOR (A. F.)
J. Am. Chem. Soc., 75, 1809 (1953).
- (²⁶) HENRI (V.), WEIZMANN (C.) et BLUMENFELD (J.).
Brevet Fr 849 456, 24 nov. 1939 ; Chem. Abstr., P 67756 (1941).
- (²⁷) LETORT (M.).
Comptes rendus Acad. Sc., Paris, 197, 1042 (1933) ; 200, 312 (1935) ;
J. de Chimie phys., 34, 428 (1937).
NICLAUSE (M.) et LETORT (M.).
Comptes Rendus Acad. Sc., Paris, 226, 77 (1948) ; Rev. Inst.
Fr. Pétrole, 4, 319 (1949).

(²⁸/_") STYLE (D.W.G.) et SUMMERS (D.).
Trans. Far. Soc., 42, 388 (1946).

(²⁹/_") RICE (F.O.) et WALTERS (W.D.).
J. Am. Chem. Soc., 63, 1701 (1941).

(³⁰/_") FUGASSI (P.) et DANIELS (F.).
J. Am. Chem. Soc., 60, 771 (1938).

MACCOLL (A.) et THOMAS (P.T.).
J. Chem. Phys., 10, 377 (1942).

BARTON (D.H.R.).
J. Chem. Soc., 1949, 148.

CULLIS (C.F.), HINSHELWOOD (C.N.) et MULCAHY (M.F.R.).
Proc. Roy. Soc. A 196, 160 (1949).

SEMENOV (N.N.), SERGEEV (G.B.) et KAPRALOVA (G.I.).
Dokl. Akad. Nauk. U.R.S.S., 105, 301 (1955).

SERGEEV (G.B.).
Candidate's dissertation, Moscow State University (1955).

(³¹/_") MIGNOLET (J.).
Bull. Soc. Roy. Sciences Liège, 5, 343 (1941).

(³²/_") LENHER (S.).
J. Am. Chem. Soc., 53, 3752 (1931).

STORCH (H.H.).
J. Am. Chem. Soc., 56, 374 (1934).

(³³/_") cf. par ex.
BAWN (C.E.H.).
"The Chemistry of High Polymers". Interscience, New-York (1948),
pp. 57-63).

RICHLEB (H.).
"Polymerisationskinetic" - Springer, Berlin (1951), pp. 127-128 et
147-149.

LAIDLER (K.J.).
"Chemical Kinetics" - Mac Graw Co, New-York (1950), pp. 358-359.

FLORY (P.L.).
"Principles of Polymer Chemistry". Cornell University Press,
New-York (1953), pp. 161-162.

(³⁴_") cf. par ex. :

NOYES (W. A.) et LEIGHTON (P. A.).

"The Photochemistry of Gases" - Rheinhold Publishing Corp. ,
New-York (1941), pp. 273 à 276, 286, 292.

(³⁵_") RUST (F. F.) et VAUGHAN (W. E.).

J. Org. Chem. , 5, 472 (1940).

(³⁶_") CHAIKIN (A. M.).

Candidate's dissertation, Moscow State University (1955).

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

"LASER" à gaz

Vu et approuvé

Nancy, le 22 Octobre 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences

M. ROUBAULT

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le 22 Octobre 1962

Le Recteur de l'Académie de Nancy

Président du Conseil de l'Université

P. IMBS

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de Nancy

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

René MARTIN

Ingénieur E. N. S. I. C.

Licencié ès-Sciences Physiques

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Nancy

1^{re} Thèse : **La pyrolyse du propane** . Influence de traces
d'oxygène et effets de parois.

Figures

Soutenues le 9 Novembre 1962, devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BARRIOL

Examineurs : { MM. M. NICLAUSE
P. LE GOFF

FIGURES
de la
PREMIERE THESE
présentée par
Réné MARTIN

LA PYROLYSE DU PROPANE
Influence de traces d'oxygène et effets de parois

Fig. 1 - Influence du rapport s/v sur la vitesse initiale V_0 de pyrolyse du propane pur.

Réacteur en silice (non traité). $P_0 C_3H_8 = 25 \text{ mm Hg}$.

(1) D'après nos expériences à $600^\circ C$

(2) D'après VOEVODSKY à $610^\circ C$

Fig. 2 - Produits de pyrolyse du propane pur (analyse chromatographique par la méthode de JANAK).

Réacteur en pyrex (non traité) ; $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$. $P_0 C_3H_8 = 200 \text{ mm Hg}$.
 $T = 545^\circ C$

Fig. 3 - Produits de pyrolyse du propane pur (analyse chromatographique sur appareils commerciaux).

Réacteur en pyrex (traité à PbO) ; $s/v = 4,6 \text{ cm}^{-1}$. $P_0 C_3H_8 = 27 \text{ mm Hg}$.
 $T = 551,5^\circ C$

Fig. 4 - Produits de pyrolyse du propane pur (analyse chromatographique sur appareils commerciaux).

Réacteur en pyrex (traité à PbO) ; $s/v = 4,6 \text{ cm}^{-1}$. $P_0 C_3H_8 = 27 \text{ mm Hg}$.
 $T = 565^\circ C$



Fig 4

Fig. 5 - Déficit moyen en (CH_2) en fonction de l'avancement de la pyrolyse du propane pur.

Réacteur en pyrex (traité à PbO) ; $s/v = 4,6 \text{ cm}^{-1}$. $P_{O C_3H_8} = 27 \text{ mm Hg}$.

Fig. 6 - Pyrolyse du propane pur à différentes pressions initiales.

Réacteur en silice (non traité) ; $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$. $T = 546^\circ C$.

$P_{O C_3H_8}$ mm Hg = 200 (1), 284 (2), 330 (3), 385 (4), 449 (5), 508 (6).

Fig. 7 - Influence de la pression initiale de propane sur la vitesse V_a de pyrolyse du propane pur.

Réacteur en silice (non traité) ; $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$. $T = 546^\circ C$.

Fig. 8 - Variation de "l'ordre n_a " en fonction de l'augmentation de pression a et détermination

par extrapolation (pour $a \rightarrow 0$), de l'ordre initial n_o de la pyrolyse du propane pur

Réacteur en silice (non traité) ; $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$. $T = 546^\circ C$.

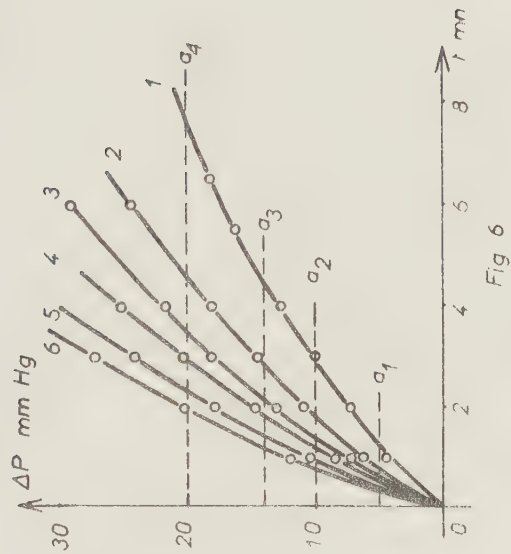


Fig 6

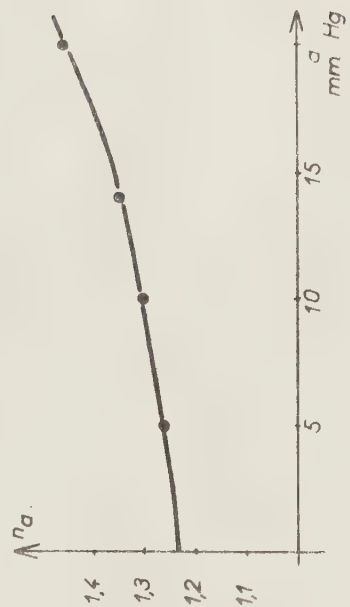


Fig 8

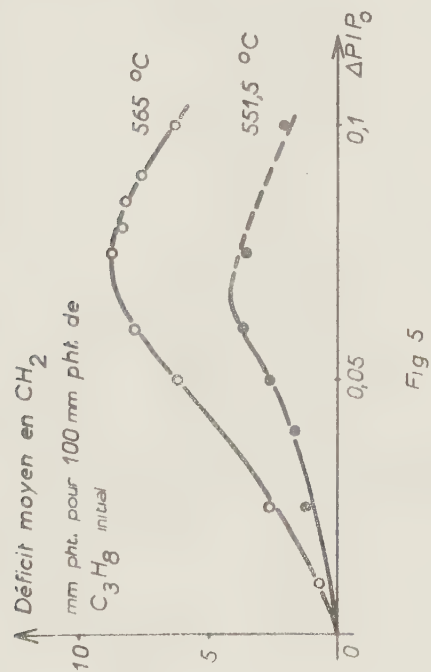


Fig 5

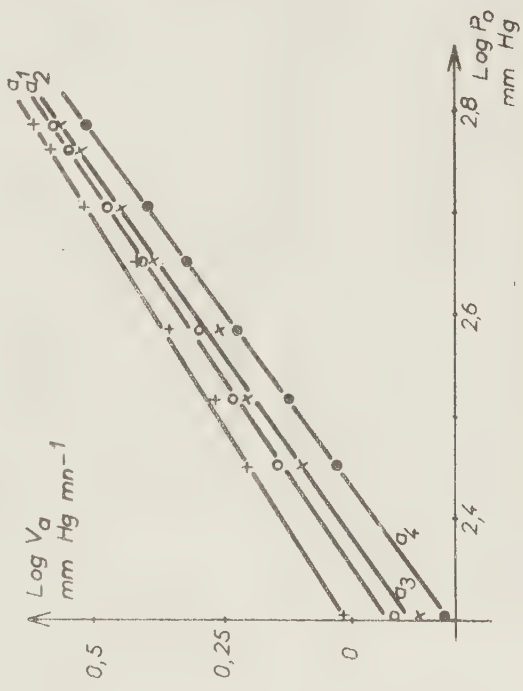


Fig 7

Fig. 9 - Pyrolyse du propane pur à différentes températures.

Réacteur en silice (non traité) ; $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$. $P_{\text{O C}_3\text{H}_8} = 300 \text{ mm Hg}$.
 $T \text{ }^\circ\text{K} = 872 (1), 858 (2), 845 (3), 838 (4), 831 (5), 824 (6), 818 (7)$.

Fig. 10 - Influence de la température sur la vitesse V_a de pyrolyse du propane pur.

Réacteur en silice (non traité) ; $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$. $P_{\text{O C}_3\text{H}_8} = 300 \text{ mm Hg}$.

Fig. 11 - Variation de "l'énergie d'activation E_a " en fonction de l'augmentation de pression a et détermination, par extrapolation (pour $a = 0$), de l'énergie d'activation E_o de la pyrolyse du propane pur.

Réacteur en silice (non traité) ; $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$.

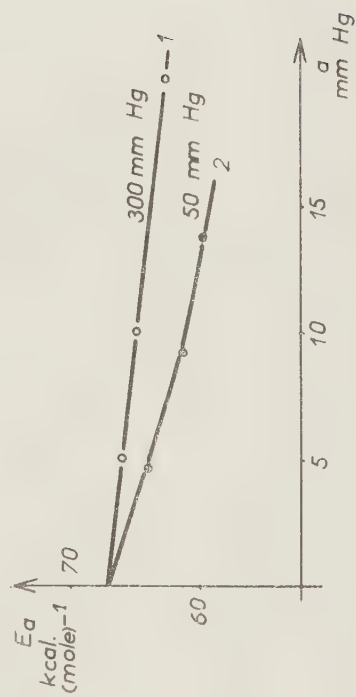
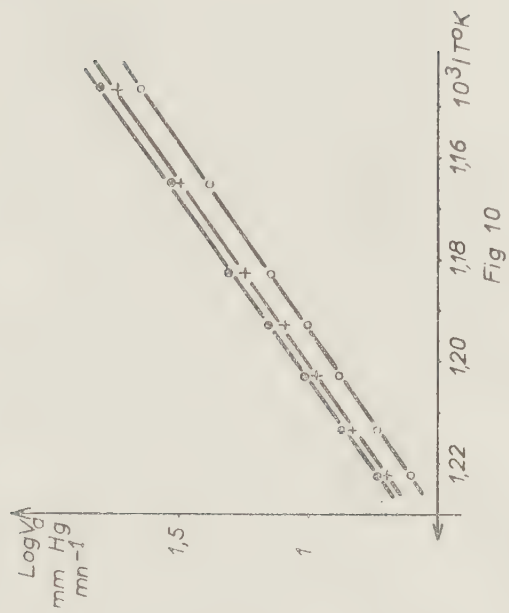
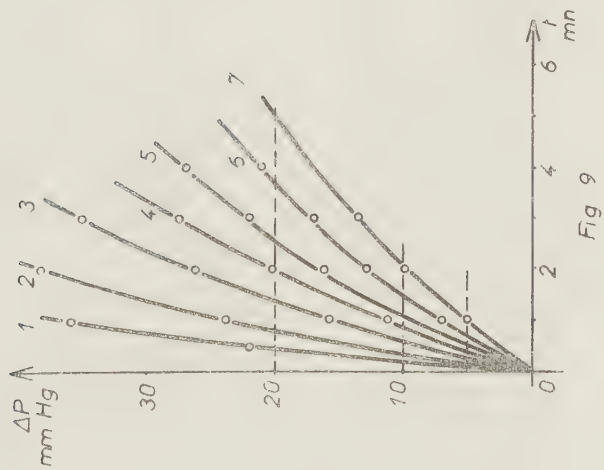


Fig. 12 - Influence du rapport s/v du réacteur en pyrex sur la pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène (0,5 %). $P_o C_3H_8 = 25$ mm Hg. $T \# 546^\circ C$;

(1) $s/v = 0,7$	cm^{-1}	} : réacteur vide
(1')	5 "	
(2)	8 "	
(2')	9,5 "	
		réacteur avec remplissage
		(tubes de pyrex)

Fig. 13 - Influence du rapport s/v du réacteur en silice (remplissage en tubes de silice) sur la vitesse "initiale" $V_{1/2}$ de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène (0,5 %). $P_o C_3H_8 = 25$ mm Hg.
 $T \# 546^\circ C$.

Fig. 14 - Influence du rapport s/v du réacteur en pyrex sur la vitesse "initiale" $V_{1/2}$ de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène (0,5 %).

$P_o C_3H_8 = 25$ mm Hg.		
+ Remplissage en tubes de pyrex		$T \# 546^\circ C$.
o "	" baguettes de pyrex	$T \# 542^\circ C$.

Fig. 15 - Influence du lavage d'un réacteur en pyrex ($s/v = 9,5$ cm^{-1}) au mélange sulfo-chromique sur la pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène (0,5 %).

$P_o C_3H_8 = 26$ mm Hg. $T = 544^\circ C$.

(1) Réacteur non traité.

(2) Réacteur lavé (plusieurs fois) au mélange sulfo-chromique.

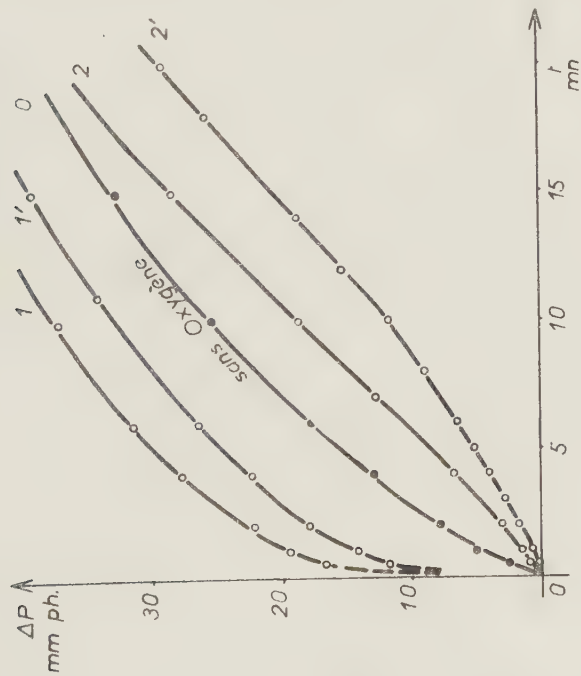


Fig 12

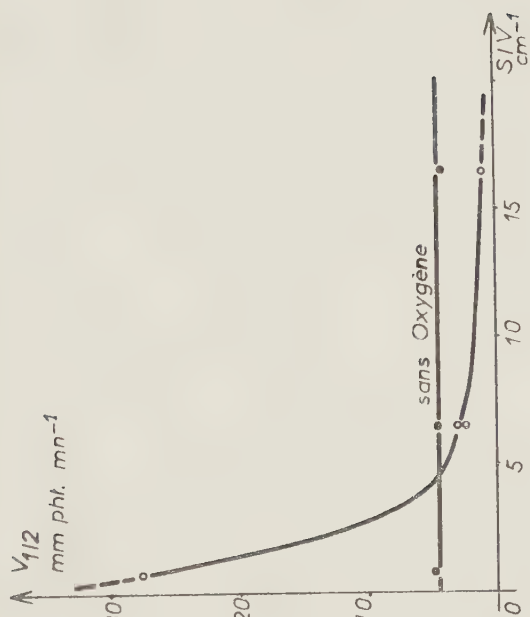


Fig 13

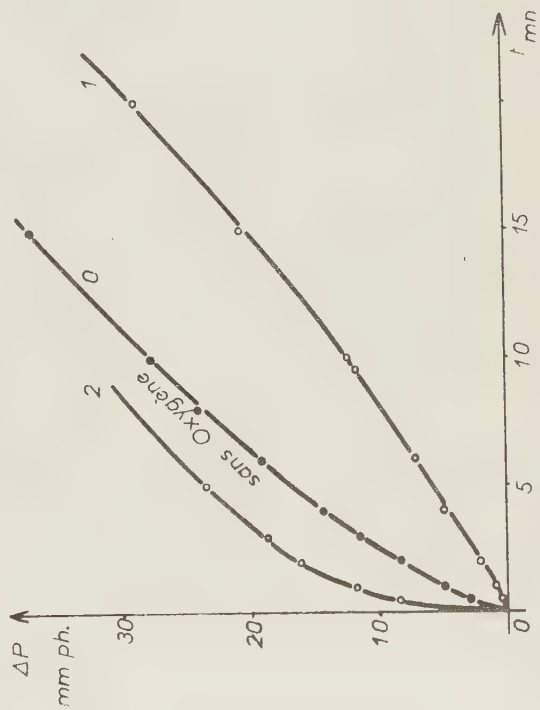


Fig 15

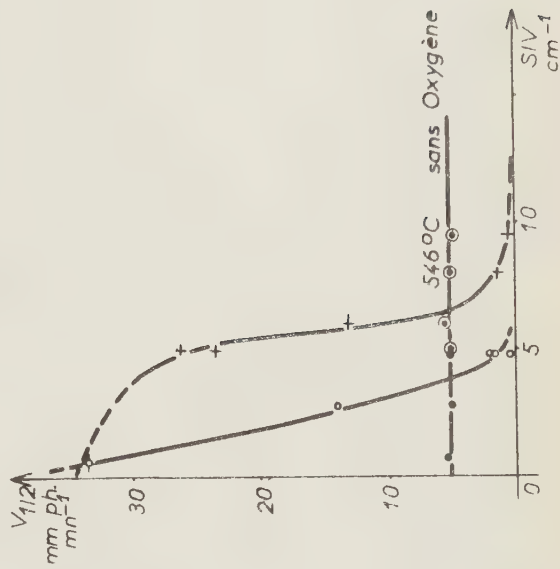


Fig 14

Fig. 16 - Influence du lavage d'un réacteur en pyrex ($s/v = 4,6 \text{ cm}^{-1}$) au mélange sulfo-chromique sur la pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène (0,5 %). $P_{O_2} C_3H_8 = 27 \text{ mm Hg}$.

- | | |
|----------------------------|-----------------------------|
| (1) Réacteur lavé une fois | ; $T = 543^\circ\text{C}$ |
| (2) " " deux fois | ; $T = 546^\circ\text{C}$ |
| (3) " " plus de deux fois | ; $T = 544,5^\circ\text{C}$ |

Fig. 17 - Influence du lavage d'un réacteur en pyrex ($s/v = 9,5 \text{ cm}^{-1}$) au mélange sulfo-chromique sur la pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène (1,2 %). $P_{O_2} C_3H_8 = 50 \text{ mm Hg}$. $T = 504^\circ\text{C}$

- (1) Réacteur non traité.
- (2) Réacteur fraîchement lavé.
- (3) Réacteur lavé et "vieilli".

Fig. 18 - Influence d'un dépôt de KCl sur les parois d'un réacteur en pyrex ($s/v = 9,5 \text{ cm}^{-1}$) sur la pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène. $P_{O_2} C_3H_8 = 26 \text{ mm Hg}$.

- (1) Réacteur lavé (plusieurs fois) au mélange sulfo-chromique ;
teneur initiale en oxygène : 0,5 % ; $T = 544^\circ\text{C}$.
- (2) Réacteur précédent traité à KCl ;
teneur initiale en oxygène : 1,8 % ; $T = 552,5^\circ\text{C}$.



Fig 16



Fig 18

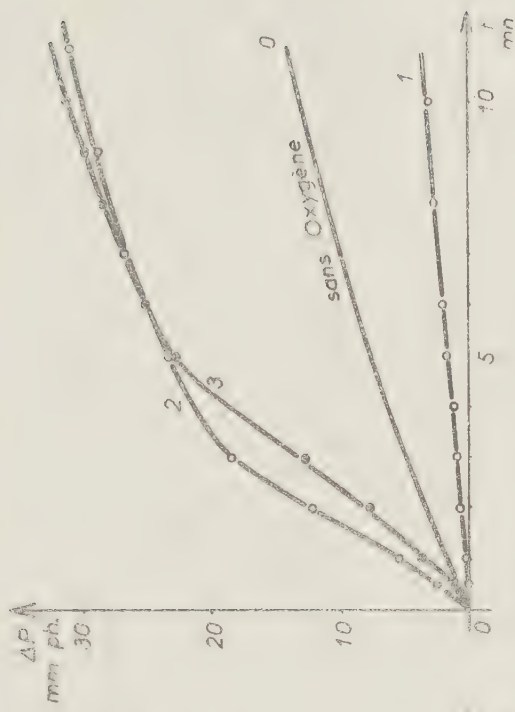


Fig 17

Fig. 19 - Influence d'un dépôt de PbO sur les parois d'un réacteur en pyrex ($s/v = 4,6 \text{ cm}^{-1}$) sur la pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène. $P_{O C_3H_8} = 27 \text{ mm Hg}$.

(1) Réacteur lavé (plusieurs fois) au mélange sulfo-chromique ;

teneur initiale en oxygène : 0,5 % ; $T = 544^\circ\text{C}$.

(2) Réacteur précédemment traité à PbO ;

teneur initiale en oxygène : 1,8 % ; $T = 551^\circ\text{C}$.

Fig. 20 - Influence du temps de pompage sur la pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène ($1,6 \text{ \%}$).

Réacteur en pyrex ($s/v = 4,6 \text{ cm}^{-1}$) traité à PbO. $P_{O C_3H_8} = 27 \text{ mm Hg}$. $T = 551^\circ\text{C}$.

(1) Temps de pompage : 2 H

(2) Temps de pompage : 24 H

Fig. 21 - Influence de la vapeur d'eau adsorbée aux parois sur la pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène (0,5 %).

Réacteur en pyrex ($s/v = 9,5 \text{ cm}^{-1}$). $P_{O C_3H_8} = 26 \text{ mm Hg}$. $T = 544^\circ\text{C}$.

(1) Réacteur non traité.

(2) Réacteur traité à la vapeur d'eau.



Fig 19

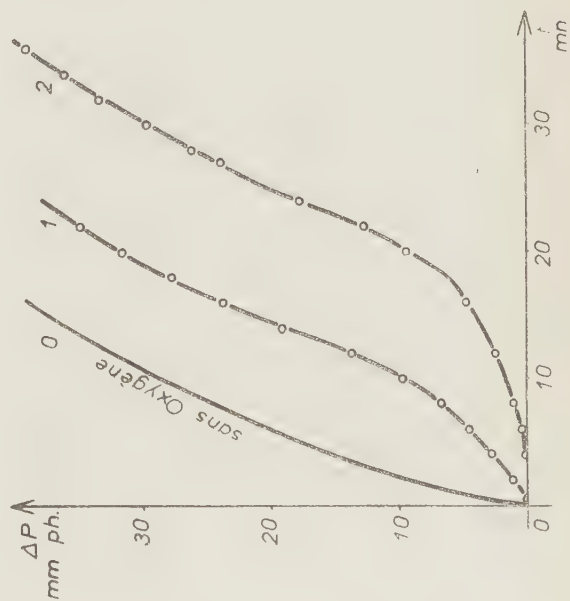


Fig 20

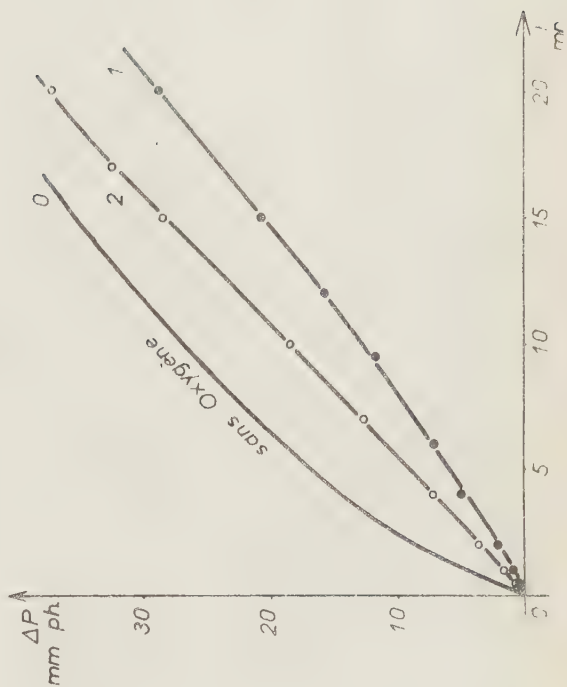


Fig 21

Fig. 22 - Pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène (1 % environ) ; produits principaux en fonction de l'avancement manométrique.

Réacteur en pyrex ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$) non traité. $P_{O_2} C_3H_8 = 26 \text{ mm Hg}$. $T = 555^\circ C$.

Fig. 23 - Pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène (1 % environ) ; O_2 et CO_2 % et avancement $\sum$ et $\sum_e$ de la réaction en fonction du temps.

Réacteur en pyrex ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$) non traité. $P_{O_2} C_3H_8 = 26 \text{ mm Hg}$. $T = 555^\circ C$.

Fig. 24 - Pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène (0,9 % environ) ; produits principaux (excepté H_2) en fonction de l'avancement manométrique.

Réacteur en pyrex ($s/v = 4,6 \text{ cm}^{-1}$) traité à PbO . $P_{O_2} C_3H_8 = 27 \text{ mm Hg}$. $T = 551,5^\circ C$.

Fig. 25 - Pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène (0,9 % environ) ; O_2 % (1), $\Delta P(2)$, CO et CO_2 % en fonction du temps.

Réacteur en pyrex ($s/v = 4,6 \text{ cm}^{-1}$) traité à PbO . $P_{O_2} C_3H_8 = 27 \text{ mm Hg}$. $T = 551,5^\circ C$.

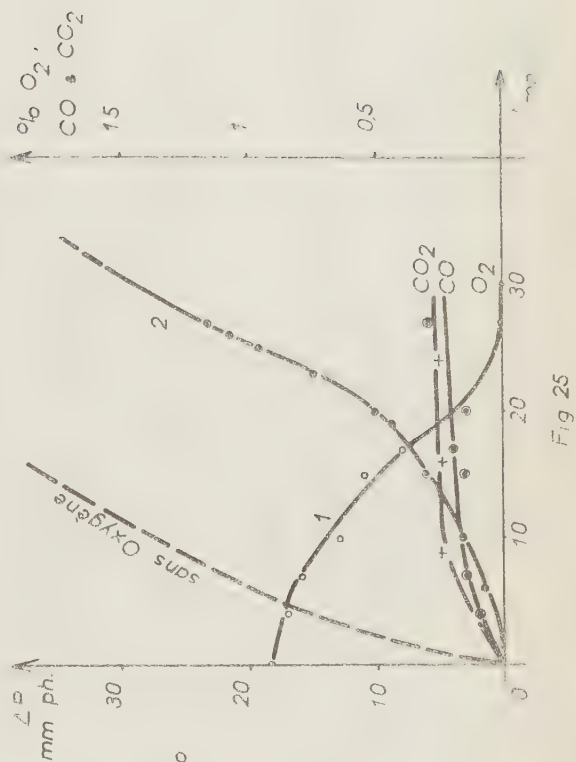
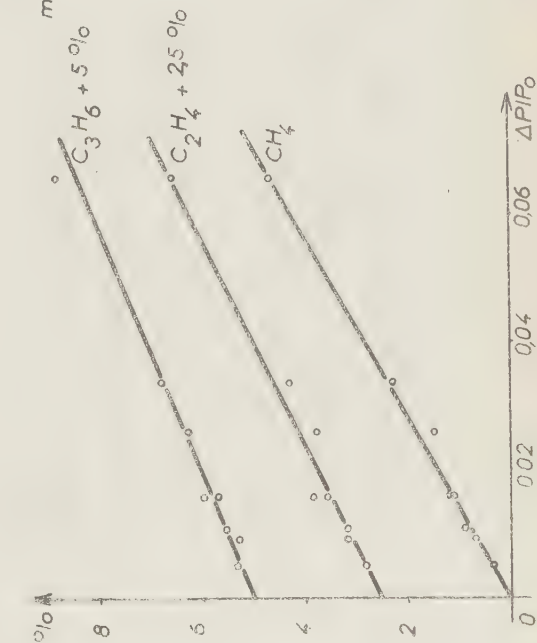
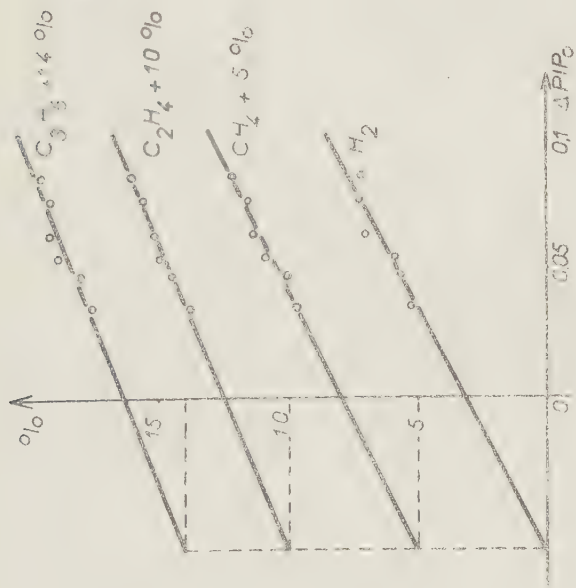


Fig. 26 - Influence de traces d'oxygène sur la pyrolyse du propane.

Réacteur en silice ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$) non traité. $P_{\text{O}_2} C_3H_8 = 25 \text{ mm Hg}$. $T = 560,5^\circ\text{C}$.
 $O_2 \% = 0 (0) ; 0,25 (1) ; 0,5 (2) ; 1 (3) ; 1,5 (4)$.

Fig. 27 - Influence de la concentration initiale d'oxygène sur la vitesse "initiale" $v_{1/2}$ de pyrolyse du propane.

Réacteur en silice ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$) non traité. $T = 560,5^\circ\text{C}$.
 $P_{\text{O}_2} C_3H_8 \text{ mm Hg} = 25 (1), 50 (2)$.

Fig. 28 - Influence de la concentration initiale d'oxygène sur la vitesse "initiale" $v_{1/2}$ de pyrolyse du propane. $P_{\text{O}_2} C_3H_8 = 25 \text{ mm Hg}$. $T = 546^\circ\text{C}$.

- | | |
|-----|---|
| (1) | Réacteur en pyrex non traité ; $s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ |
| (2) | " " " lavé au mélange sulfo-chromique ; $s/v = 6 \text{ cm}^{-1}$ |
| (3) | " " " " " ; $s/v = 8 \text{ cm}^{-1}$ |

Fig. 29 - Influence de la concentration initiale d'oxygène sur la vitesse "initiale" $v_{1/2}$ de pyrolyse du propane.

Réacteur en pyrex ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$) non traité. $P_{\text{O}_2} C_3H_8 = 50 \text{ mm Hg}$. $T = 509^\circ\text{C}$.

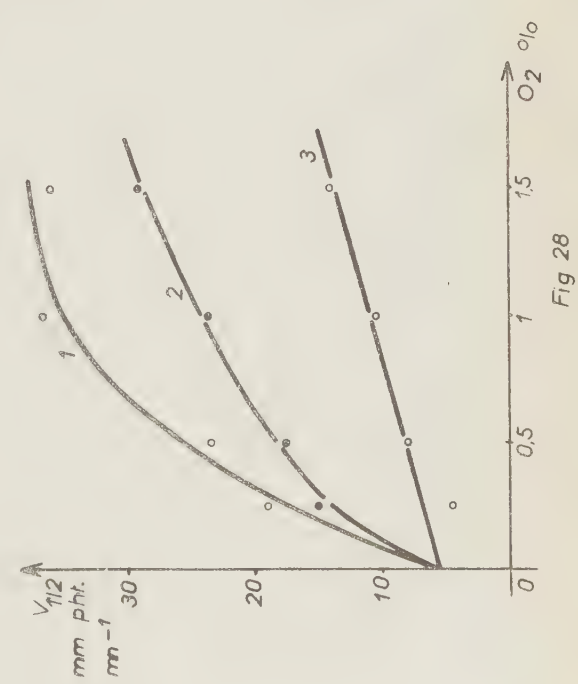
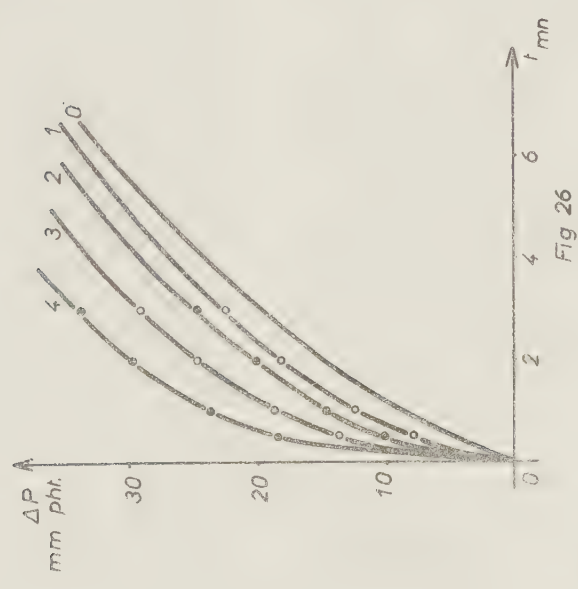
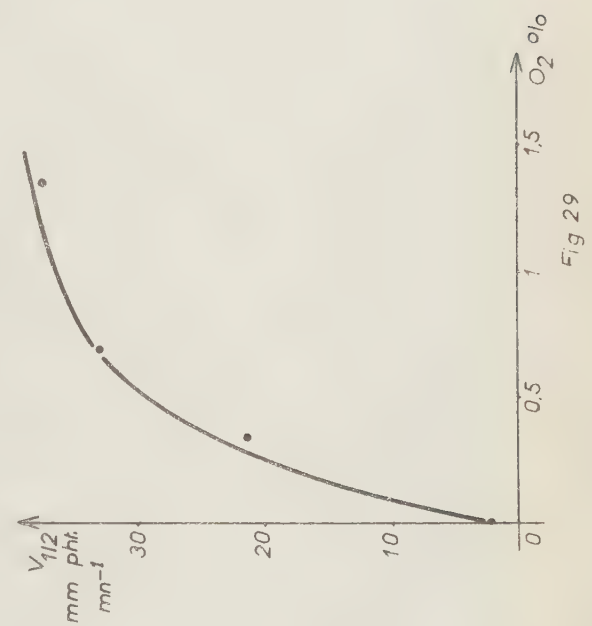
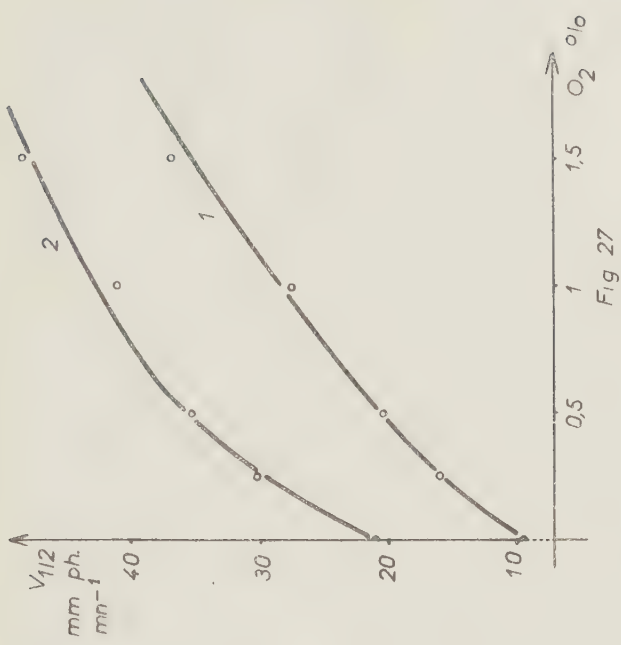


Fig. 30 - Influence de traces d'oxygène sur la pyrolyse du propane.

Réacteur en silice ($s/v = 16,5 \text{ cm}^{-1}$) lavé au mélange sulfo-chromique.

$P_{O_2} C_3H_8 = 50 \text{ mm Hg}$. $T = 560,5^\circ C$

$O_2 \%$ = 0 (0) ; 0,5 (1) ; 1 (2) ; 1,5 (3).

Fig. 31 - Influence de la concentration initiale d'oxygène sur la vitesse "initiale" $V_{1/2}$ de pyrolyse du propane.

Réacteur en silice ($s/v = 16,5 \text{ cm}^{-1}$) fraîchement lavé au mélange sulfo-chromique

$T = 560,5^\circ C$. $P_{O_2} C_3H_8 \text{ mm Hg} = 25 (1), 50 (2)$.

Fig. 32 - Influence de la concentration initiale d'oxygène sur la vitesse "initiale" $V_{1/2}$ de pyrolyse du propane.

Réacteur en pyrex rempli de laine de silice (non traité). $P_{O_2} C_3H_8 = 27 \text{ mm Hg}$

$T = 546^\circ C$.

Fig. 33 - Influence de traces d'oxygène sur la pyrolyse du propane.

Réacteur en pyrex ($s/v = 9,5 \text{ cm}^{-1}$) traité à KCl. $P_{O_2} C_3H_8 = 26 \text{ mm Hg}$. $T = 552,5^\circ C$.

$O_2 \%$ = 0 (0) ; 0,3 (1) ; 0,9 (2) ; 1,2 (3) ; 1,8 (4).

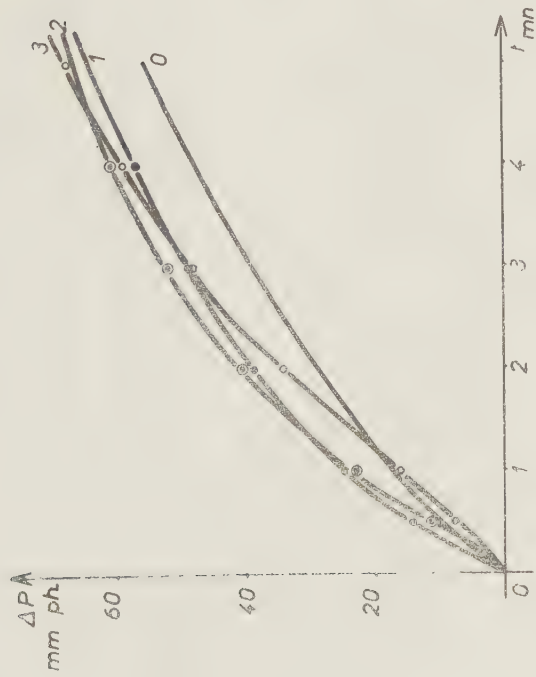


Fig 30

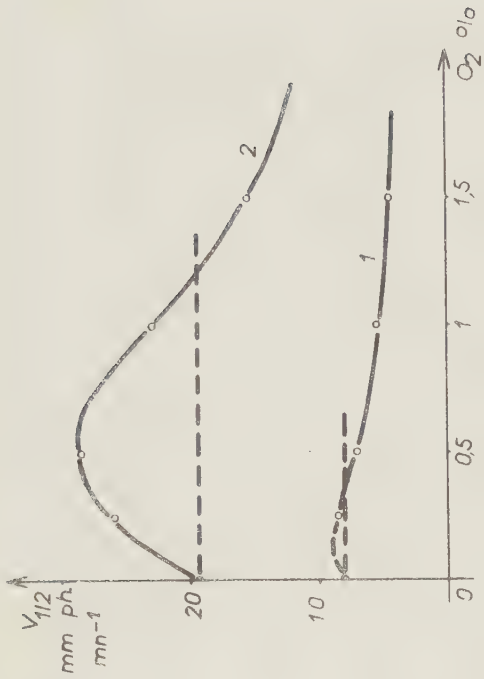


Fig 31



Fig 32



Fig 33

Fig. 34 - Influence de la concentration initiale d'oxygène sur la vitesse "initiale" $V_{1/2}$ de pyrolyse du propane

Réacteur en pyrex ($s/v = 9,5 \text{ cm}^{-1}$).

(1) Réacteur traité à KCl ; $P_{O_2} = 26 \text{ mm Hg}$; $T = 552,5^\circ\text{C}$.

(2) Réacteur non traité ; $P_{O_2} = 50 \text{ mm Hg}$; $T = 504^\circ\text{C}$.

Fig. 35 - Pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène à différentes pressions initiales de propane.

Réacteur en silice ($s/v = 16,5 \text{ cm}^{-1}$) lavé au mélange sulfo-chromique. $T = 546^\circ\text{C}$.

	(1)	(1')	(2)	(2')	(3)	(3')
$P_{O_2} \text{ mm Hg}$	0,5	0	0,15	0	0,15	0
$P_{C_3H_8} \text{ mm Hg}$	33,5		57		121	

Fig. 36 - Influence de la pression initiale de propane sur la vitesse "initiale" $V_{1/2}$ de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène (0,15 mm Hg). $T = 545^\circ\text{C}$.

(1) Réacteur en silice ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$) non traité.

(2) " " ($s/v = 16,5 \text{ cm}^{-1}$) lavé au mélange sulfo-chromique.

(0) En l'absence d'oxygène.

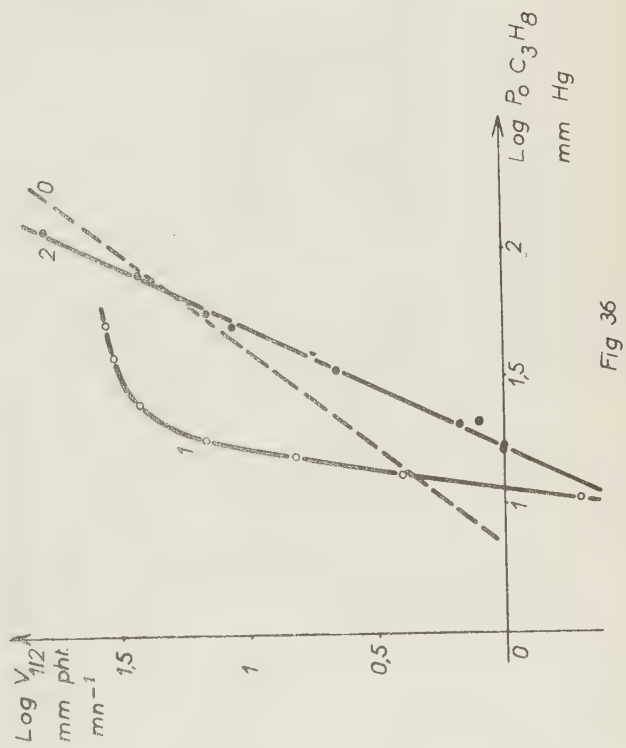
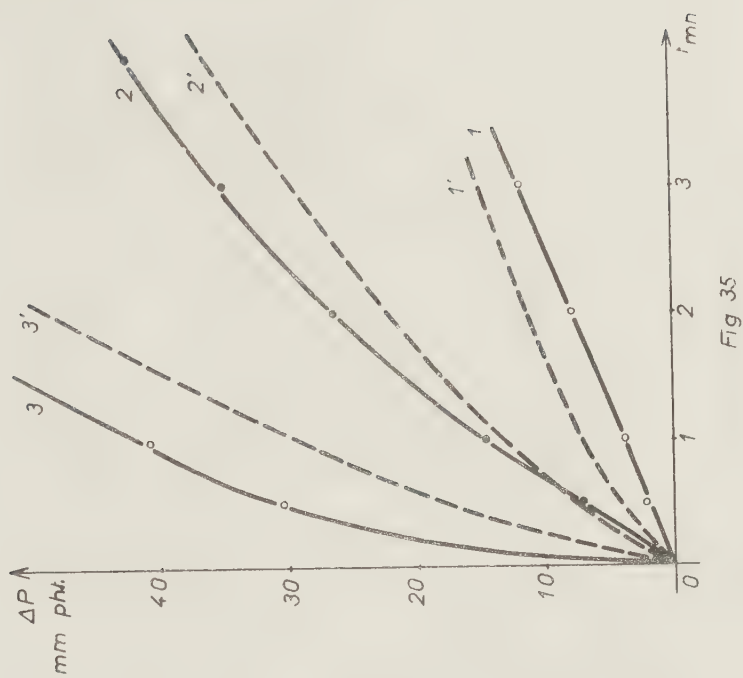


Fig. 37 - Influence de la pression initiale de propane sur la vitesse "initiale" $V_{1/2}$ de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène (0,15 mm Hg). T # 545°C.

- (1) Réacteur en pyrex ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$) non traité.
- (2) " " ($s/v = 2,8 \text{ cm}^{-1}$) lavé au mélange sulfo-chromique.
- (0) En l'absence d'oxygène.

Fig. 38 - Influence des pressions initiales d'oxygène (A) et de propane (B) sur la vitesse initiale V_1 de pyrolyse du propane (représentation schématique des résultats expérimentaux).

- (1) Réacteur de rapport s/v "faible".
- (2) " " " " "moyen".
- (3) " " " " "élevé".

Fig. 39 - Influence de la concentration initiale d'oxygène sur la vitesse "initiale" $V_{1/2}$ de pyrolyse du propane. $P_{O_2} C_3H_8 = 50 \text{ mm Hg}$. T # 546°C.

- (1) Réacteur en pyrex ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$) non traité.
- (2) " " ($s/v = 8 \text{ cm}^{-1}$) lavé au mélange sulfo-chromique.

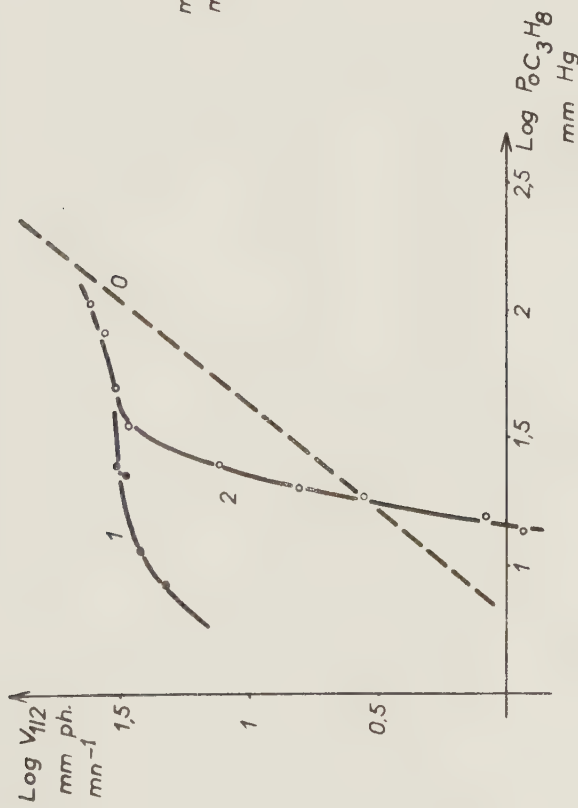


Fig 37

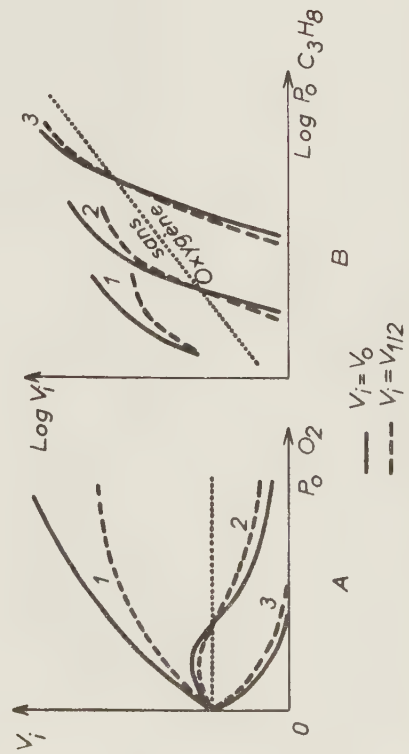


Fig 38

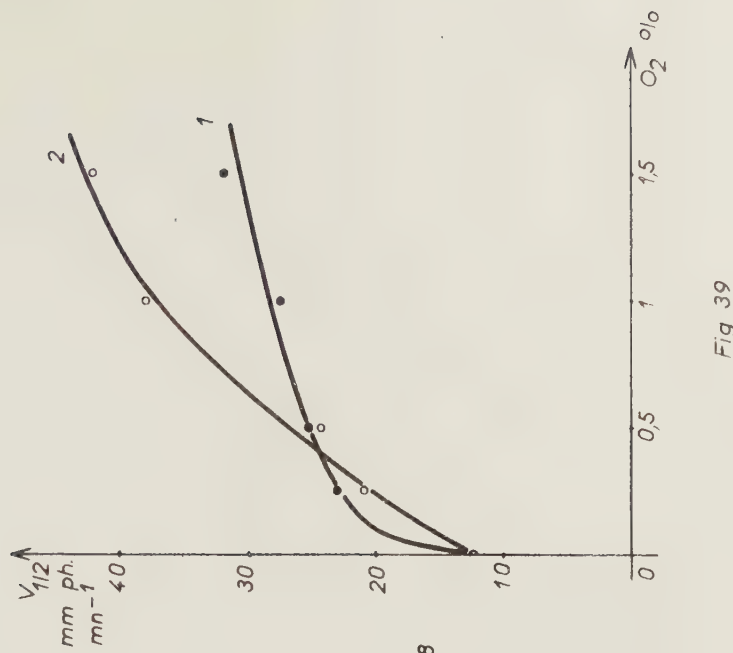


Fig 39

Fig. 40 - Influence des pressions initiales d'oxygène (A) et de propane (B) sur la vitesse initiale V_o de pyrolyse du propane (représentation schématique d'après la théorie).

(1) Réacteur de rapport s/v "faible".

(2) " " " " "moyen".

(3) " " " " "élevé".

Fig. 41 - Influence inhibitrice du propylène sur la pyrolyse du propane.

Réacteur en pyrex ($s/v = 0,7 \text{ cm}^{-1}$) non traité . $P_o C_3H_8 = 26 \text{ mm Hg}$.
 $T = 550^\circ\text{C}$.

$C_3H_6 \%$ = 0 (0) ; 2,1 (1) ; 6,2 (2) ; 10,5 (3) ; 22 (4).

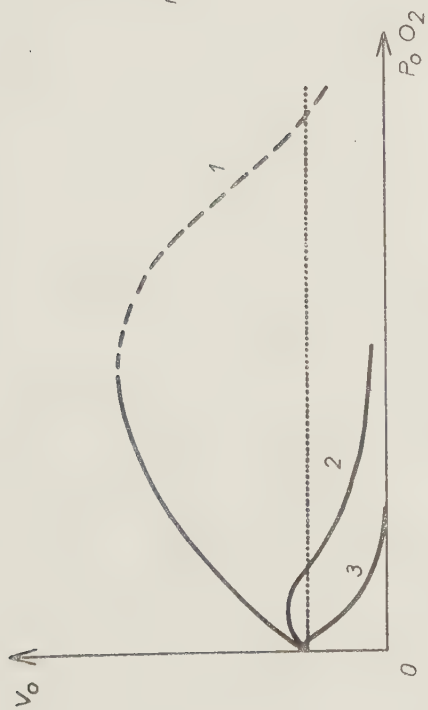


Fig 40 A

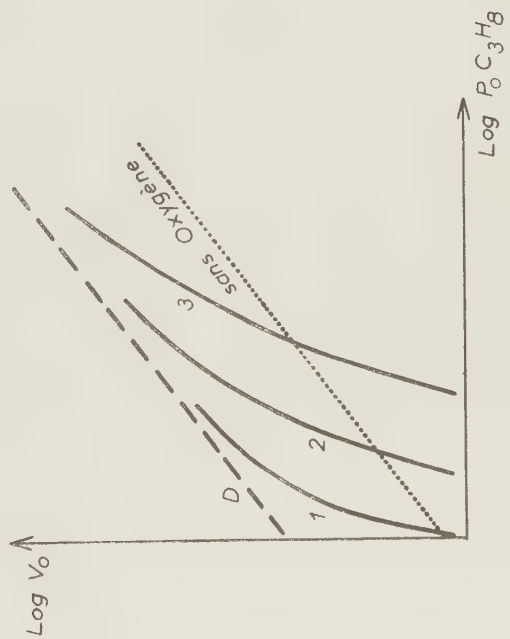


Fig 40 B

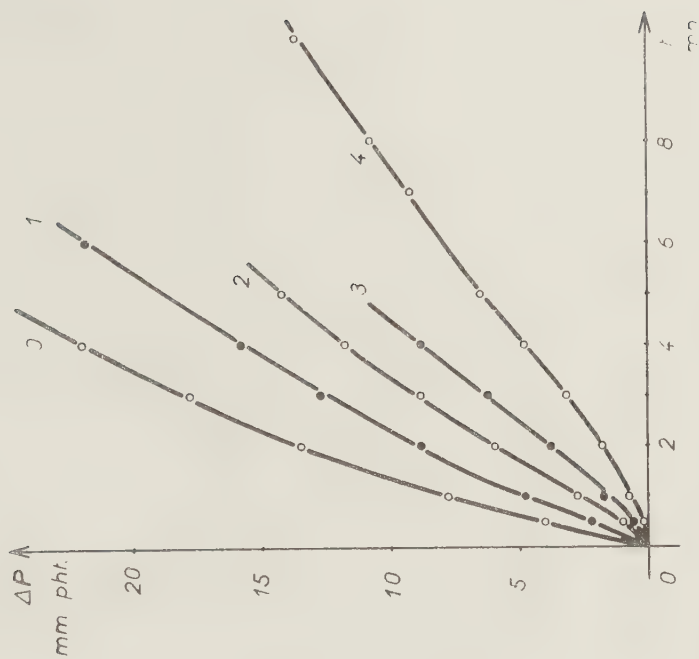


Fig 41

Fig. 42 - Schéma de l'appareil de pyrolyse (méthode statique).

Fig. 43 - Schéma de l'appareil de chromatographie gazeuse (méthode de JANAK).

Fig. 44 - Exemple de chromatogramme intégral (méthode de JANAK)

Fig. 45 - Exemple de chromatogramme différentiel (appareil UGINE)

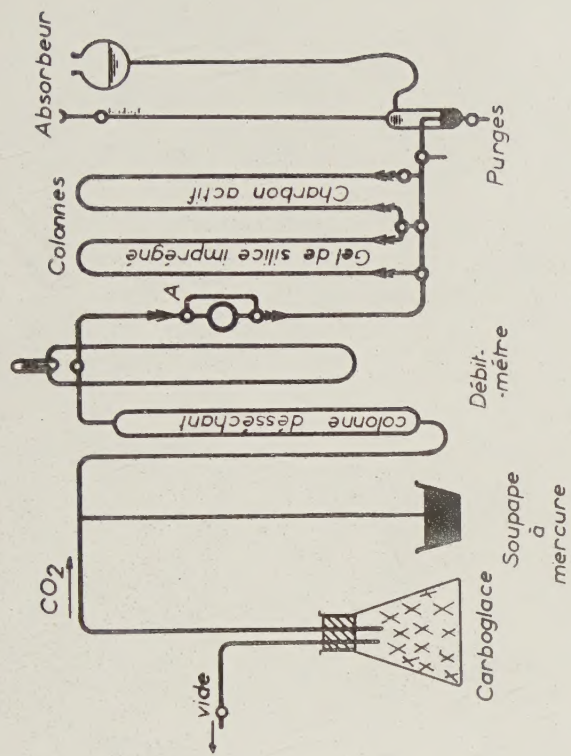


Fig 43

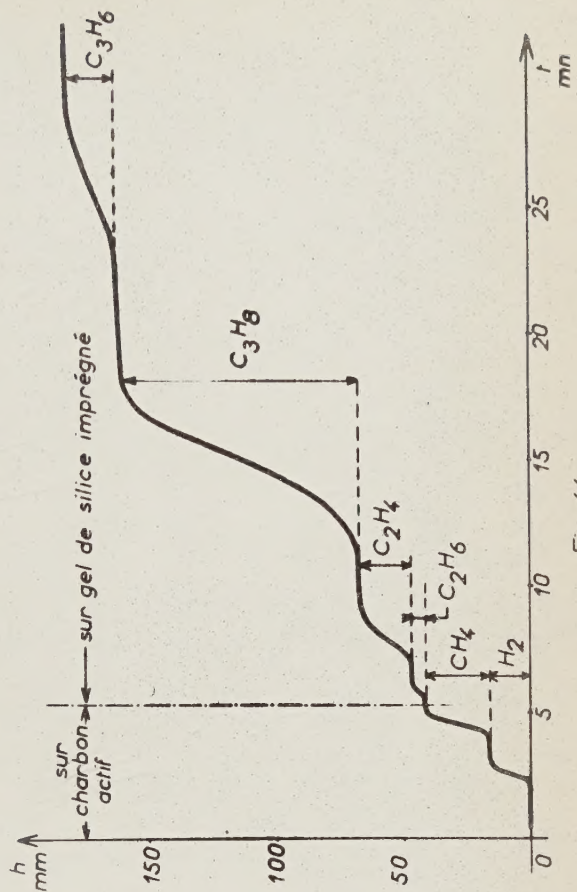


Fig 44

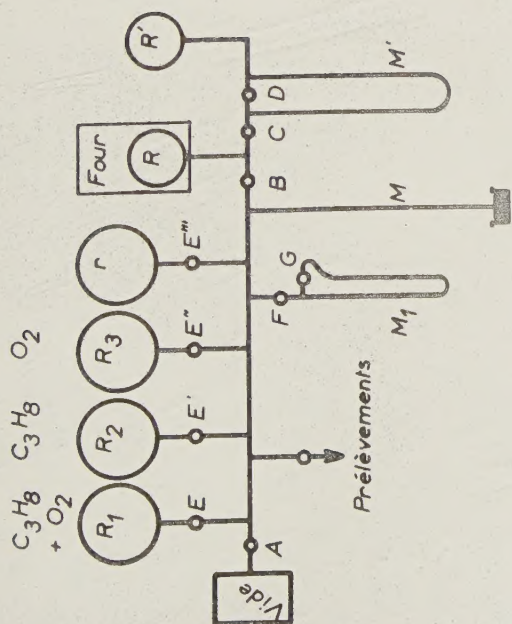


Fig 42

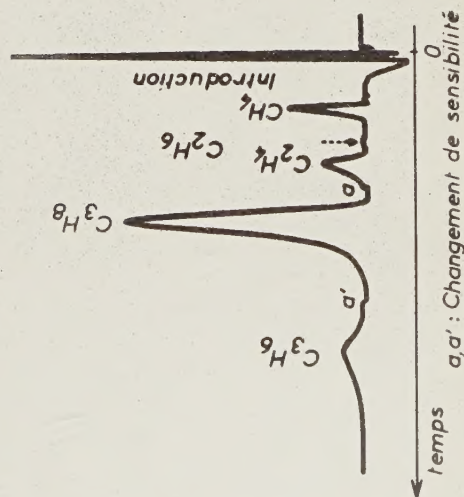


Fig 45

